



CEFET-MG
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Natália Cristina Marcelino Gonçalves

**Estudo da viabilidade de processamento e
reprocessamento do polipropileno empregando agentes
nucleantes**

Belo Horizonte
2017

Natália Cristina Marcelino Gonçalves

**Estudo da viabilidade de processamento e
reprocessamento do polipropileno empregando agentes
nucleantes**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais do Centro
Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais, como parte integrante
dos requisitos para obtenção do
título de mestre.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais
Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização.
Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Belo Horizonte
2017

Gonçalves, Natália Cristina Marcelino.
G635e Estudo da viabilidade de processamento e reprocessamento do polipropileno empregando agentes nucleantes / Natália Cristina Marcelino Gonçalves. - 2017.
116 f. : il., fotos, grafs.
Orientador: Claudinei Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2017.
Bibliografia.

1. Polipropileno. 2. Polipropileno - Processamento. 3. Termogravimetria. 4. Polímeros - Aditivos. I. Calado, Claudinei Rezende. II. Título.

CDD: 620.1923

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda força dada durante esse tempo, e pela oportunidade de crescer pessoal e profissionalmente.

Aos meus pais Emerson e Ione, minha irmã Lorena e avó Madalena que me deram a base e a coragem para seguir em frente, me apoiando e incentivando sempre, sem vocês eu nada seria.

Agradeço ao meu companheiro de vida, Gualter que me apoia e incentiva arduamente no meu crescimento.

Ao orientador Prof. Dr. Claudinei Rezende pela confiança e orientação durante esses anos e por acreditar que daria certo.

Ao coorientador Prof. Dr. Rafael Araújo por toda orientação dada durante a realização desse projeto, sempre presente, e que me mostrou o caminho em meio a tantas direções.

A aluna Carla Ferreira por ter cedido seu material de estudo.

Aos funcionários do IMA na UFRJ que abriram as portas para esse projeto, fazendo com que isso tudo fosse possível, em especial ao Vinicius que não se hesitava em ajudar e fazer minhas análises.

Ao coordenador do curso Prof. Dr. Augusto Bezerra que abriu as portas do laboratório sempre que possível.

A minha prima Viviane por abrir as portas da sua casa durante esses dois anos no Rio de Janeiro, fazendo com que essa ideia fosse possível e incentivando e apoiando sempre.

A todos os companheiros do mestrado, em especial a turma do blá: BA, Nay, GD, Luix, Lucas e Madureira, vocês tornaram essa caminhada mais amena.

Aos familiares e amigos e todos que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento e construção desse projeto e que estiveram comigo ao longo dessa caminhada, meu obrigada!

RESUMO

Os polímeros termoplásticos vêm ganhando cada vez mais espaço no mercado de consumo, principalmente na indústria automobilística, onde a sua utilização tem crescido durante estas últimas décadas. Comercialmente o polipropileno (PP) se destaca pelas suas excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência dos aditivos benzoato de sódio, sorbitol, nanopartículas de óxido de zinco funcionalizadas, ABS reciclado e copos descartáveis de PP e PS, como agentes nucleantes com o intuito de simular e avaliar possíveis reprocessamentos. As técnicas DRX, DSC, TG/DTA, MEV, FRX, FTIR, DMTA, foram empregadas para caracterização dos materiais e misturas, sendo parâmetros para definição do melhor aditivo. Inicialmente optou-se trabalhar com dois grades de PP, até a definição do PP puro como o de interesse. O processamento do pp puro e de todos os compósitos e blendas seguiram o mesmo procedimento. Foram considerados 4 tempos de processamento de 5, 10, 15 e 20 minutos, simulando assim um possível reprocessamento, além de avaliar o efeito dos teores de 5, 10 e 15% em massa de aditivo na massa polimérica. Esses materiais foram extrudados em uma extrusora HAAKE, e a degradação durante o processamento foi avaliada via ensaios mecânicos. Os aditivos agregaram propriedades significantes ao polipropileno como aumento da tg, da Tandelta e influências na resistência do compósito. Como esperado o aditivo comercial, benzoato de sódio melhora significativamente a estabilidade térmica e mecânica do material. Foi observado que, o ABS melhorou significativamente a estabilidade térmica, e o PP e Ps reciclados melhoraram a rigidez do material. Verificou-se ainda que, o reprocessamento por até quatro vezes, não afetou significativamente a perda de qualidade do material contribuindo para melhoria da estabilidade térmica das misturas, além de um melhor desempenho mecânico frente ao apresentado pelo polímero puro.

Palavras chaves: Polipropileno, Reprocessamento, DMTA, Aditivos.

ABSTRACT

Thermoplastics have been gaining more and more space in the market, especially in the automobile industry, where its consumption has grown over the years. Commercially the polypropylene (PP) stands out in its excellent mechanical, physical and chemical properties. The objective of this study was to evaluate the quality of the solvent, sorbitol, functionalized zinc oxide nanoparticles, recycled ABS and PP and PS cups, applying a long processing time in order to simulate reprocessing. The techniques of X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG / DTA), scanning electron microscopy (SEM), x-ray fluorescence (FRX), infrared spectroscopy, And dynamic-mechanical analysis (DMTA) were used to characterize the materials and mixtures, parametric parameters to define the best aid. Initially it was chosen to work with two degrees of PP, until a definition of pure PP as of interest. The processing of pure hair and all components and blends followed the same pattern. Four processing times were done, simulating a reprocessing, in addition to the contents of 5,10 and 15% of additive. These materials were extruded in a HAAKE extruder, which are important data on the behavior of the material. Possible degradation during processing was evaluated via mechanical tests. The additives added significant properties to the increase in energy peak, energy and influences on compound strength. As expected the commercial additive, sodium benzoate significantly improves the thermal and mechanical stability of the material. It was observed that, ABS significantly improved thermal stability, and recycled PP and Ps improved the rigidity of the material. It was also verified that, reprocessing by up to four times, did not significantly affect the quality loss of the material contributing to the improvement of the thermal stability of the mixtures, besides a better mechanical performance compared to that presented by the pure polymer.

Key-words: Polypropylene, reprocessing, DMTA, Additives.

LISTA DE FIGURA

	pág
Figura 1 - Microscopia óptica de luz polarizada em uma amostra de polipropileno: (a) sem agente nucleante e (b) contendo 0,2% de cadmium biciclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxilato (BCHE30).....	25
Figura 2 - Estrutura molecular do polipropileno.....	28
Figura 3 - Sistema operacional de uma extrusora de bancada.....	31
Figura 4 - Esquema básico de funcionamento de uma injetora.....	33
Figura 5 - Esquema das amostras processadas.....	42
Figura 6 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração.....	47
Figura 7 - Comportamento reológico da matriz de PP com carga (PP1-40) e PP sem carga (PP2-40) (a) Viscosidade x tempo de processamento e (b) Torque x tempo de processamento.....	51
Figura 8 - Comportamento reológico das misturas de PP puro (PP2-40) (a) Viscosidade x tempo de processamento e (b) Torque x tempo de processamento.....	53
Figura 9 - Micrografias para mistura de polipropileno e benzoato de sódio a) 5min; b) 40min.....	54
Figura 10 - Micrografias para mistura de polipropileno e sorbitol a) 5min; b) 40min.....	55
Figura 11 - Micrografias para mistura de polipropileno e nanopartícula de ZnO funcionalizada a) 5min; b) 40min.....	56
Figura 12 - Micrografias para mistura de polipropileno e ABS a) 5min; b) 40min.....	56
Figura 13 - Resultado de análise de espectrometria de infravermelho (FTIR) para polímero puro e para a mistura de polímero e benzoato de sódio, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1}	58
Figura 14 - Resultado de análise de espectrometria de infravermelho (FTIR) para polímero puro e para a mistura de polímero e sorbitol, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1}	59
Figura 15 - Resultado de análise de espectrometria de infravermelho (FTIR) para polímero puro e para a mistura de polímero e e nanopartícula de ZnO	

funcionalizada, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1}	60
Figura 16 - Resultado de análise de espectrometria de infravermelho (FTIR) para polímero puro e para a mistura de polímero e carcaça de celular, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1}	61
Figura 17 - Perfis de TGA dos polipropilenos puros processados (PP2-5 e PP2-40) e dos polipropilenos misturados ao aditivo A3 (PP2A3-5 e PP2A3-40): (a) Perda de massa em função da temperatura e (b) Derivada da perda de massa em função da Temperatura.....	62
Figura 18 - Perfis de DSC dos polipropilenos no aquecimento e resfriamento: (a) Polipropilenos puros (PP2-5 e PP2-40) e (b) Polipropilenos misturados ao aditivo A4 (PP2A4-5 e PP2A4-40).....	65
Figura 19 - Curvas de perda de massa das misturas com 10 e 15 % de benzoato no tempo de 20 minutos.....	69
Figura 20 - Curvas de perda de massa do PP puro e da mistura com 10 % de polipropileno nos tempos de 5 e 20 minutos.....	70
Figura 21 - Corpos de prova de polipropileno puro para ensaios de tração.....	73
Figura 22 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e benzoato de sódio para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA1-05, b) 4PPA1-10 e c) 4PPA1-15.....	74
Figura 23 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e ABS para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA4-05, b) 4PPA4-10 e c) 4PPA4-15.....	74
Figura 24 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e poliestireno para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA5-05, b) 4PPA5-10 e c) 4PPA5-15.....	74
Figura 25 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e polipropileno para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA6-05, b) 4PPA6-10 e c) 4PPA6-15.....	75
Figura 26 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e benzoato de sódio.....	77
Figura 27 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e ABS.....	78
Figura 28 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e poliestireno.....	78
Figura 29 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e polipropileno.....	79
Figura 30 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio.....	83
Figura 31 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e abs.....	83

Figura 32 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e poliestireno.....	84
Figura 33 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e polipropileno.....	84
Figura 34 - Curvas de comportamento da tandelta em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio.....	86
Figura 35 - Curvas de comportamento da tandelta em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e abs.....	86
Figura 36 - Curvas de comportamento da tandelta em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e poliestireno.....	87
Figura 37 - Curvas de comportamento da tandelta em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e polipropileno.....	87
Figura 38 - Perfis de E' para o PP puro e todas as misturas em estudo na concentração de 15%.....	89

LISTA DE TABELAS

	pág
Tabela 1- Temperaturas importantes em polímeros.....	20
Tabela 2 - Efeito da presença de linhas de solda na resistencia mecanica de compositos de PP. FLS é o “fator de linha de solda”, definido como a relação entre as resistencias de amostras com e sem linha de solda.....	24
Tabela 3 - Influência de dois tipos de nucleantes nas propriedades do polipropileno.....	26
Tabela 4 - Principais propriedades do polipropileno.....	29
Tabela 5 - Temperaturas importantes referentes ao polipropileno.....	30
Tabela 6 - Recomendações a fim de se reduzir as contrações.....	34
Tabela 7 - Identificação dos aditivos e códigos utilizados.....	41
Tabela 8 - Detalhamento das concentrações e nomes das amostras.....	44
Tabela 9 - Descrição dos agentes nucleantes utilizados.....	52
Tabela 10 - Propriedades térmicas obtidas por ensaios de DSC e TGA das amostras processadas.....	63
Tabela 11 - Resultado da análise termogravimetrica dos compósitos.....	66
Tabela 12 - Resultado das propriedades térmicas obtidas por ensaios de DSC dos compósitos.....	71
Tabela 13 – Média e desvio padrão da tensão, deformação e módulo de young para todas as misturas.....	76
Tabela 14 - Módulo elástico e plástico das misturas e suas respectivas Tg e tandelta.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
FLS	Fator de linha de solda
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.
HDT	Temperatura de distorção térmica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NE	Eficiência de nucleação
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
T _c	Temperatura de cristalização
T _d	Temperatura de decomposição térmica
T _g	Temperatura de transição vítrea
TG/DTA	Termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. JUSTIFICATIVA/OBJETIVO	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Polímeros	18
3.1.1 Comportamento térmico.....	19
3.1.2 Cristalização	21
3.2. Aditivos.....	22
3.2.1. Cargas	23
3.2.2. Agentes Nucleantes	24
3.2.2.1. Agentes nucleantes comerciais.....	27
3.3 Polipropileno.....	28
3.4 Extrusão	31
3.5 Injeção.....	32
3.6 Reprocessamento.....	34
3.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	36
4 METODOLOGIA	38
4.1 Equipamentos	38
4.2 Produtos químicos	38
4.3 Métodos empregados	39
4.3.1 Fragmentação das carcaças de celulares usados	39
4.3.2 Processamento em uma miniextrusora.....	40
4.3.2.1 Polipropileno puro.....	40
4.3.2.2 Compósitos e blendas	41
4.3.3 Processamento no misturador HAAKE	43
4.4 Técnicas de caracterização.....	44
4.4.1 Termogravimetria / Análise Térmica Diferencial	45
4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	45
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
4.4.4 Difração de Raios X.....	46
4.4.5 Fluorescência de Raios X.....	46
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.4.7 Ensaio de Tração.....	47
4.4.8 Análise Termodinâmico Mecânico (DMTA)	47

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Nanopartículas de ZnO modificadas com ácido esteárico.....	49
5.2	Carcaça de celular	49
5.3	Copos descartáveis de PP e PS.....	49
5.4	Avaliação das propriedades dos materiais processados na miniextrusora.....	50
5.4.1	Propriedades reológicas dos polipropilenos.....	50
5.4.2	Propriedades reológicas dos compósitos e blendas.....	52
5.4.2.1	Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura	54
5.4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	57
5.4.3	Propriedades térmicas obtidas por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	62
5.5	Avaliação das propriedades dos materiais processados no misturador HAAKE	65
5.5.1	Análise termogravimétrica (TG)	66
5.5.2	Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	71
5.5.3	Propriedades mecânica das misturas	73
5.5.3.1	Tração.....	73
5.5.3.2	Ensaio de DMA	80
6	CONCLUSÃO	90
7	TRABALHOS FUTUROS	94
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
9	APÊNDICE A – Resultados dos ensaios de tração para todas as amostras e corpos de prova	100
10	ANEXO A – Resultados apresentados pelo material de estudo da aluna Carla, utilizado como aditivo nesse projeto.....	113

1. INTRODUÇÃO

A Indústria Automobilística utiliza diversos tipos de materiais na fabricação de seus veículos. Atualmente é crescente o estudo e utilização de materiais mais tecnológicos, leves, de baixo custo e que possam ser reaproveitados e/ou reciclados. Em termos do percentual de utilização de um determinado material na constituição de veículos automotores, sabe-se que quase 70% de sua massa é constituída pelos metais, porém, cada vez mais os polímeros vêm sendo utilizados em substituição a esses tipos de materiais (OLIVEIRA,2006).

Os polímeros estão sendo cada vez mais utilizados devido as suas propriedades e facilidade de processamento e conformação, induzindo um aumento nos estudos que tem como objetivo aumentar a sua aplicabilidade. Os polímeros no geral são materiais leves, de baixo custo e de fácil processamento. A limitação do uso dos polímeros está associada à temperatura de uso quando comparados as cerâmicas e aos metais (CALLISTER, 1994).

O aumento da aplicabilidade dos polímeros e a melhoria continua de suas propriedades é conseguida pelo uso de aditivos em suas formulações. Os aditivos são substâncias que conferem certas características aos materiais, melhorando as suas propriedades mecânicas, químicas, físicas e térmicas (ALMAADED, 2013).

Os aditivos poliméricos mais comumente utilizados são os plastificantes, estabilizantes, antiestáticos, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama, modificadores de impactos e ainda as cargas e os agentes nucleantes. No geral, eles devem modificar alguma propriedade dos polímeros, seja ela física, química ou mecânica, e de preferência que seja incorporado em uma pequena quantidade para garantir o resultado esperado. O aditivo deve ser estável nas condições de processamento, ser de fácil dispersão e não migrar, de forma a não perder sua eficiência, não afetar negativamente as propriedades do polímero e ainda ter um baixo custo (RABELLO, 2011).

No geral os artefatos poliméricos podem ser produzidos pelos processos de injeção ou extrusão. A moldagem por injeção é o processo mais comumente utilizado pela

facilidade de execução e ainda pelo avanço nos estudos e descobertas em tecnologias de projeto e construção de moldes de termoplásticos e vem ganhando espaço pelos ganhos de eficiência e produtividades alcançadas por esse método (AZEREDO, 2008).

É crescente a preocupação com o reprocessamento de materiais poliméricos, devido ao volume de materiais gerados em consequência do aumento de sua utilização. No geral, seria adequado que os materiais não conformes, gerados ao final do processo, sejam reprocessados e novamente empregados na produção da mesma peça, reduzindo assim os custos com o desperdício (OLIVEIRA,2006).

2. JUSTIFICATIVA/OBJETIVO

A preocupação com as questões ambientais vem motivando a busca por alternativas na redução de resíduos gerados pelas diversas áreas que compõem o seguimento produtivo.

Desta forma, empresas que trabalham com o processamento por injeção de polipropileno, geram peças não conforme ao final do processo, estas peças defeituosas é sem dúvida um problema tanto ambiental quanto financeiro. Assim se faz necessário estudar a possibilidade de melhoria do processo e neste caso na direção de melhoria do material. A forma de reaproveitamento mais adequada seria a de reaproveitar o mesmo como insumo na produção de novas peças.

O reaproveitamento, além da reduzir o volume de resíduos gerados, tem como foco a redução de custos, o crescimento e fomento da consciência ambiental, e consequentemente a redução dos impactos ambientais.

Seguindo esta linha, este projeto aborda o estudo da viabilidade e as possibilidades de reproprocessamento do Polipropileno (PP) aditivado para fins automobilísticos como matéria prima no processo de injeção de novas peças, destinando-o assim, para o mesmo fim.

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto é avaliar e pesquisar diferentes tipos de aditivos empregados no processamento de polipropileno e o seu reproprocessamento com intuito de produção de novas peças, sem que haja perdas e/ou alterações das propriedades mecânicas, térmicas e físicas quando comparadas ao material virgem.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar novos tipos de agentes nucleantes.
- Avaliar os agentes nucleantes que apresentarão melhor desempenho nos testes de tração e análise dinâmica-mecânica.

- Avaliar número de reproprocessamento possível para o polipropileno aditivado.
- Estudar as possíveis alterações nas propriedades mecânicas, térmicas e físicas do material reproprocessado em comparação ao produto obtido com matéria prima virgem.
- Analisar possíveis perdas de qualidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas orgânicas constituídos por unidades repetitivas ao longo da cadeia principal, chamadas de meros, que são ligados entre si por ligações covalentes. Os meros, ou reagentes de partida, são obtidos em grande parte do Petróleo e Gás, hulha, carvão mineral ou carvão de pedra e ainda produtos naturais (CALLISTER, 1994).

Segundo Guedes (1987), os polímeros podem ser classificados como naturais, artificiais, ou sintéticos. Os polímeros naturais são sintetizados diretamente pela natureza, tem-se neste caso, como exemplo, a borracha natural e a celulose. Os polímeros artificiais são baseados nos naturais mas modificados por meio de reações químicas. O acetato de celulose é um exemplo dessa classe de polímero. Os polímeros sintéticos começaram a ser desenvolvidos no fim do século XIX, e são considerados aqueles que são produzidos artificialmente ou sintetizados quimicamente, e são oriundos de monômeros de derivados de petróleo. Os polímeros podem ser classificados baseando-se em suas propriedades térmicas, como os termofixos e os termoplásticos, mecânicas, etc. (ELLOUMI, 2010).

Os termofixos ou termorrígidos possuem em sua estrutura química uma grande quantidade de ligações cruzadas, dessa forma, depois de acabados, esses polímeros não fundem, mesmo sob adição de solvente. No geral, não são recicláveis (AZEREDO, 2010).

Os polímeros classificados como termoplásticos apresentam interações intermoleculares fracas entre suas cadeias, sendo possível reprocessá-lo sob aquecimento. A temperatura ambiente os polímeros podem ser maleáveis, rígidos e frágeis. (RABELLO, 2011).

Segundo Rabello (2011), de forma geral os polímeros são leves, flexíveis, necessitam de baixas temperaturas de processamento, são resistentes a corrosão, possuem uma

alta reciclabilidade, podem ser facilmente aditivados para ajuste de propriedades físicas, térmicas e mecânicas.

Os polímeros são amplamente utilizados, contudo quando comparados às cerâmicas e aos metais apresentam como desvantagem a sua baixa estabilidade térmica. Em temperaturas da ordem de 400°C eles degradam.

3.1.1 Comportamento térmico

O comportamento térmico dos materiais poliméricos está associado a natureza do material, como por exemplo a sua temperatura de Transição vítrea (T_g), de fusão, de cristalização, de distorção térmica (HDT) e de decomposição, como descrito na tabela 1.

A temperatura de distorção térmica (HDT) é a temperatura na qual o polímero se torna mais flexível, ao ponto de que ele não consiga desempenhar qualquer função estrutural. O valor da temperatura de distorção pode ser afetado pelo grau de cristalinidade, pela densidade de ligações cruzadas e pelo tipo de ligações secundárias (OLIVEIRA, 2006).

Segundo Oliveira (2006), essa temperatura pode ser determinada empregando-se o ensaio de deflexão em temperatura determinada pela (ASTM D 648). Deve-se considerar ainda que, em algumas aplicações a temperatura máxima de serviço pode ser menor que a HDT, considerando a fluência dos polímeros.

Os polímeros semicristalinos apresentam em sua estrutura regiões amorfa e cristalina. Dependendo da temperatura de condicionamento do polímero as regiões amorfas podem estar no estado vítreo (rígido) ou elástico (flexível). A temperatura que mede a transição entre esses dois estados é conhecida como a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta temperatura avalia as transformações sofridas pela região amorfa, não fornecendo nenhuma informação sobre a região cristalina. Durante o aquecimento, ao se atingir a T_g , o polímero atinge um nível de energia que possibilita os movimentos cooperativos de segmentos de 40-50 átomos da cadeia carbônica e

rotação dos grupos laterais em torno das ligações, tornando o polímero mais flexível e macio (RABELLO, 2011).

Tabela 1 - Temperaturas importantes em polímeros.

Temperatura	Símbolo	Comportamento
Distorção térmica	HDT	Moderadamente duro; Fluência; Movimento atômico levemente alto; Pequeno aumento de volume; Limite para aplicações estruturais.
Transição vítrea	Tg	Flexível; Movimentos largos.
Fusão	Tm	Líquido; Moléculas movem-se de forma independente umas das outras.
Decomposição Térmica	Td	Degradação; Quebra de ligações; Liberação de gases; Formação de resíduos; Mudanças não reversíveis de propriedades; Mudança de cor.

Fonte. MARINHO apud OLIVEIRA, 2006.

A da temperatura de transição vítrea pode ser determinada empregando o ponto de ruptura ou ponto frágil, que corresponde a quebra do material sob impacto. Outro método bastante utilizado é empregando a técnica de calorimetria exploratória diferencial, DSC (ASTM D 3417 e ASTM D 3418).

A temperatura de cristalização (T_c) está associada ao processo de cristalização de um polímero, sendo esta acompanhado de liberação de calor, processo exotérmico. A cristalização é influenciada pela massa molar e pela taxa de resfriamento, em geral quanto maior for a massa molecular do polímero menor será a sua temperatura de cristalização (OLIVEIRA, 2006).

Segundo Oliveira(2006), a temperatura de fusão (T_m) é a temperatura onde podem ocorrer mudanças nas propriedades físicas dos polímeros. Esta temperatura é influenciada pelas massas molares, forças interatômicas e ainda pela mobilidade molecular. Coloque aqui a definição de temperatura de fusão par polímeros.

Os polímeros termorrígidos apresentam uma maior estabilidade térmica quando comparados aos termoplásticos, devido à formação de ligações cruzadas. O aquecimento do polímero leva a degradação ou queima desses materiais (RABELLO, 2013). Este tipo de polímero não apresenta fusão, ele apresentará a transição vítrea e se continuar o seu aquecimento ele irá degradar.

A temperatura de decomposição (T_d), corresponde a temperatura de início de decomposição ou degradação dos polímeros, sendo que está relacionada à quebra das ligações primárias ou covalentes levando a perda de suas propriedades, esta temperatura pode ser avaliada empregando-se a técnica termogravimétrica (OLIVEIRA, 2006).

3.1.2 Cristalização

Em polímeros, o processo de cristalização é responsável pelo controle de sua estrutura microscópica, e por isso ela determina as propriedades finais dos produtos. As condições e mecanismos de cristalização definem características importantes como o grau de cristalinidade, dimensão e estrutura dos cristais, e ainda a morfologia do polímero. A alteração nesses parâmetros está diretamente relacionada à aplicação industrial deste material polimérico (OLIVEIRA, 2006).

Segundo Azeredo (2010), o processo de cristalização de um polímero pode ser dividido em três etapas, a nucleação primária, a nucleação secundária e a cristalização secundária. A etapa de nucleação primária é responsável pela formação de um centro de crescimento de cristalização, ela pode ser classificada como homogênea ou heterogênea.

A nucleação homogênea, chamada também de espontânea, ocorre devido a agregação e orientação das estruturas moleculares, esta etapa é desfavorecida

termodinamicamente, pois ela requer temperaturas mais baixas do que a do processo de fusão para que se atinja a energia suficiente, ou temperatura máxima, para a formação dos núcleos.

No processo de nucleação heterogênea a presença de um núcleo estável que facilita o início da cristalização, este núcleo pode ser devido a presença de impurezas, cargas, pigmentos ou ainda através da adição de um agente nucleante. Os agentes nucleantes servem como núcleos de cristalização, reduzindo o nível de energia necessária para formação do núcleo, sendo que, parte da energia necessária é indiretamente fornecida pelos agentes introduzidos, reduzindo a energia para a consolidação do processo. Esse tipo de nucleação favorece é favorecido pelo resfriamento rápido, que diminui a solubilidade da substância no meio, favorecendo o aumento na formação de núcleos de cristalização mais estáveis, e a formação de cristais de tamanho mais uniforme (RABELLO, 2011).

Segundo Rabello (2013), durante a cristalização primária ocorre o crescimento do cristal, de modo que, as cadeias do polímero se orientam de acordo com o modelo tridimensional do núcleo, formado na etapa anterior. A cristalização secundária acontece quando a cristalização primária não é completa, e permanece durante o resfriamento até temperaturas mais baixas. Levando assim, ao final do processo ao cristal formado, e uma melhor cristalização, de acordo com as necessidades de cada polímero utilizado.

3.2. Aditivos

São compostos adicionados intencionalmente com a função de melhorar o processamento e/ou conferir propriedades físicas ou mecânicas específicas ao polímero. Eles podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto a outros, agregando características importantes a mistura. A melhoria nas propriedades químicas, térmicas e físicas podem ser alcançadas por meio do processo de aditivação.

O uso de aditivos tem crescido em consequência dos avanços nos estudos em aplicação de polímeros, visando à melhoria do seu desempenho químico, físico, mecânico e térmico.

3.2.1. Cargas

As cargas são definidas como materiais sólidos e insolúveis que são adicionados intencionalmente aos polímeros durante seu processamento em quantidades suficientes para a redução de custos e alteração de suas propriedades físicas e mecânicas. As cargas podem ser orgânicas ou inorgânicas, de origem natural ou sintética sendo classificados como carga ativa ou reforçante, ou ainda inerte ou de enchimento. Os agentes de reforço são os mais utilizados e buscam a melhoria da resistência à tração, sendo esta dependente do tipo de carga presente, resistência à compressão e a abrasão, a tenacidade, aumento da rigidez, controle das estabilidades dimensional e a térmica, entre outras (RABELLO, 2011).

Ainda segundo Rabello (2011), os pontos negativos associados à utilização de cargas são por exemplo, o aumento da viscosidade do material fundido, a redução da resistência ao impacto, o favorecimento à formação de trincas após o processo e diminuição da resistência à fadiga.

As cargas de reforço apresentam custo maior, sendo que as mais utilizadas são as de reforços orgânicos, tais como as fibras naturais e os reforços inorgânicos como carbonato de cálcio, argila e talco. Sendo o talco a carga mineral mais utilizada devido a melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas do compósito, principalmente quando aplicados ao Polipropileno (PP) (WANG, 2013).

O talco pode ter a sua superfície modificada, por exemplo, por tratamento com agente silano, melhorando a dispersão e em consequência a eficiência de nucleação. Um ponto crítico apresentado pelo processo está associado a eficiência na dispersão das cargas, ao melhorar a dispersão das cargas é possível garantir que as propriedades mecânicas desejadas sejam alcançadas ao produto final (IMAMURA, 2010).

Segundo Rabello (2011), as cargas possuem tendência a formação de agregados, estes impedem que a dispersão seja adequada, levando a concentração de tensões e reduzindo assim as propriedades do material final. Para minimizar esses problemas recomenda-se a utilização de extrusora de dupla rosca ou misturadores internos.

Na tabela 2 é apresentada o efeito da adição de cargas como a fibra de vidro, o talco e o carbonato de cálcio na resistência a tração, em compósitos de PP produzidos por injeção dupla, quando comparados com amostras sem linhas de solda.

Tabela 2 - Efeito da presença de linhas de solda na resistência mecânica de compósitos de PP. FLS é o “fator de linha de solda”, definido como a relação entre as resistências de amostras com e sem linha de solda.

Material	Resistência Tensil (MPa)		FLS
	Injeção simples	Injeção dupla	
PP puro	36,6	36,7	1,00
PP + fibra de vidro	63,0	42,4	0,67
PP + talco	35,1	23,8	0,68
PP + CaCO ₃	23,7	22,9	0,96

Fonte: BARROS & RABELLO apud RABELLO 2011.

É possível verificar que o tipo de aditivo utilizado influencia no valor da resistência após processamento. Quanto menor for o fator de solda, melhor é o desempenho do aditivo.

Assim o desempenho de um polímero aditivado com cargas, depende de alguns fatores como a natureza da carga, os tratamentos superficiais utilizados ou empregados antes de sua utilização, os equipamentos e as condições de mistura.

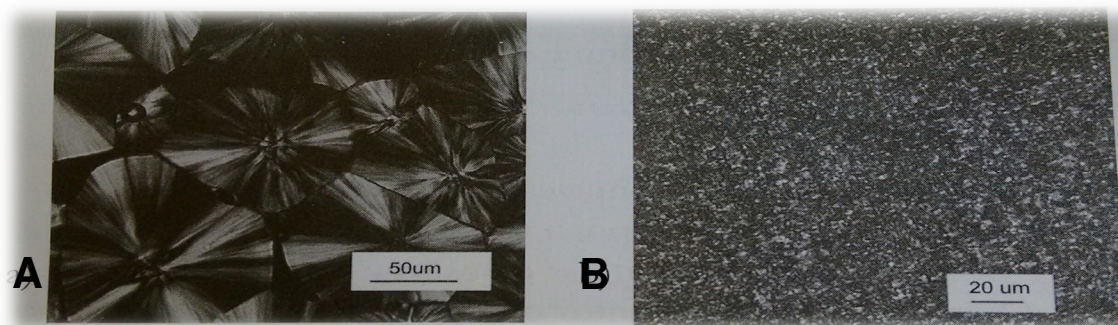
3.2.2. Agentes Nucleantes

O agente nucleante age reduzindo a energia necessária e aumenta o número de núcleos iniciadores do processo de cristalização, desta forma é possível observar a diminuição da diferença entre a temperatura de cristalização e a de fusão (BATTISTELLE, 2014).

A adição deste aditivo aumenta o grau de cristalinidade e diminui os tamanhos dos esferulitos (cristais) formados, mas caso não se tenha um cuidado com a quantidade do aditivo adicionado as propriedades mecânicas e físicas desejáveis dos materiais podem ser alteradas. Com o aumento do grau de cristalinidade aumenta-se a dureza,

módulo de elasticidade, resistência à tração e tensão de escoamento (RABELLO, 2011).

Figura 1 - Microscopia óptica de luz polarizada em uma amostra de polipropileno: (a) sem agente nucleante e (b) contendo 0,2% de cádmio biciclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxilato(BCHE30).



Fonte: RABELLO, 2013.

É possível visualizar na figura 1 a diferença na cristalização e no tamanho dos esferulitos quando são utilizados agentes nucleantes. A figura 1(a) representa a cristalização de um polímero sem a presença do agente nucleante, os esferulitos possuem tamanhos consideráveis. Já na figura 1(b) observa-se o mesmo material polimérico, onde foi utilizado agente nucleante, neste caso o tamanho dos cristais é quase imperceptível.

Segundo Rabello (2011), os agentes nucleantes devem satisfazer alguns requisitos para serem considerados viáveis, como por exemplo, apresentar máxima afinidade com o polímero, levando a uma maior a velocidade de nucleação e apresentar o um ponto de fusão mais elevado, a fim de não degradar antes do processamento, ser insolúvel no mesmo e apresentar uma boa dispersão.

Os agentes nucleantes induzem uma fase heterogênea no fundido, esta fase permite que a cristalização seja termodinamicamente mais favorável, favorecendo e acelerando o processo de cristalização. Os agentes nucleantes são cada vez mais utilizados no processamento do PP, devido as melhorias nas propriedades mecânicas e redução do tempo de ciclo de produção (AZEREDO, 2010).

As quantidades adicionadas devem ser ideais para favorecerem o processo de nucleação estabilizando energeticamente o núcleo, induzindo assim a cristalização. Os teores mássicos em geral utilizados chegam no máximo a 0,5%, sendo que, não há estudos que correlacionem um excesso de agente nucleante com a velocidade do processo de nucleação (RABELLO, 2013).

Existem vários tipos de agentes nucleantes, e a sua escolha depende de fatores como a sua capacidade de melhoria das propriedades térmicas, químicas e mecânicas, além da relação de custo e benefício. A escolha do agente nucleante mais adequado pode ser avaliada empregando-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Pela DSC é possível determinar a temperatura de cristalização dos polímeros com e sem este aditivo, pode-se ainda avaliar o efeito do aumento do teor do agente nucleante sobre as propriedades do material. A diferença na temperatura de cristalização deve ser de até 30°C entre o polímero que possui o agente nucleante e o outro sem a sua presença (RABELLO, 2011).

Segundo Azeredo (2010), os agentes nucleantes mais comumente utilizados e que apresentam boa interação com o polipropileno são o benzoato de alumínio ou sódio e o sorbitol de bis-benzilideno. Na tabela 3 são comparados e as propriedades mecânicas do polipropileno puro em comparação com o nucleado.

Tabela 3 - Influência de dois agentes nucleantes nas propriedades do polipropileno.

Nucleante	PP-puro	Benzoato de sódio	Sorbitol de bis-benzilideno - Aumento na concentração		
Resistência tensil (<i>psi</i>)	5220	5440	5500	5580	5640
Elongamento escoamento (%)	5	6	8	8	5
Módulo (10^5 <i>psi</i>)	2,3	2,4	2,6	2,64	2,5
Resistencia ao impacto ($ft. \frac{lb}{pol}$)	0,64	0,72	0,90	0,91	0,99

Fonte: RABELLO, 2011.

Nesta tabela é possível visualizar a melhoria nas propriedades quando há a utilização de agentes nucleantes, e ainda o efeito das concentrações na variação do teor incorporado.

A eficiência do processo de nucleação pode então ser determinada pela determinação de valores máximos e mínimos da temperatura de cristalização não isotérmica, de acordo com a equação (1):

$$NE = \frac{T_c - T_{c(mínimo)}}{T_{c(máximo)} - T_{c(mínimo)}} \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Onde NE é a eficiência de nucleação e o valor máximo da temperatura de cristalização se refere ao polímero que sofreu nucleação e o valor mínimo para o polímero sem qualquer interferência.

Empregando a equação 1, é possível determinar o agente nucleante de melhor desempenho. Espera-se que agentes nucleantes empregados no polipropileno tenha uma eficiência de até 66%, eficiência observada para o ácido de 4-bifenil carboxílico (RABELLO, 2011).

3.2.2.1. Agentes nucleantes comerciais

Dentre os agentes nucleantes mais utilizados pela indústria, estão o Benzoato de sódio e o Sorbitol. O Benzoato é um composto orgânico comumente utilizado como aditivo em polímeros, mais precisamente como agente nucleante, este composto contribui consideravelmente com o aumento do grau de cristalinidade, reduzindo assim a temperatura e o tempo de processamento. Este aditivo é considerado o mais barato para esse fim (MARTIN, 2013).

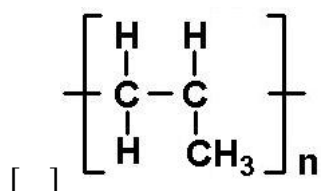
Ainda segundo Martin, o Sorbitol é considerado um excelente agente nucleante, com propriedades que se aproximam as apresentadas pelo benzoato de sódio. Sua

limitação está associada ao seu custo e dificuldade de obtenção de seus derivados, que são normalmente utilizados para este fim.

3.3 Polipropileno

O Polipropileno (PP) é um termoplástico de vasta aplicação em diversos setores da economia. Produzido a partir da reação de polimerização do propileno, subproduto do refino do petróleo. A estrutura molecular do PP está apresentada na figura 2.

Figura 2 - Estrutura molecular do polipropileno.



Fonte: (GUEDES, 1987).

A indústria automobilística consome grande quantidade do polipropileno produzido, uma vez que, os automóveis atualmente utilizam cerca de 40% em peso deste material. Ao longo de anos o aumento de sua resistência ao risco e ao impacto possibilitou a sua utilização em painéis e em para-choques (SANTOS, 2013).

Segundo Azeredo (2010), o PP é leve e possui uma boa resistência mecânica, e ao impacto, sendo este, fator determinante na sua utilização na indústria automobilística. Ele apresenta ainda uma boa resistência à ruptura por flexão e fadiga, boa resistência química, baixa solubilidade em solventes apolares e um baixo custo. Se tratando de resistência térmica, assim como os demais polímeros, o PP possui resistência limitada ao calor, porém apresenta uma boa estabilidade térmica quando comparados aos demais termoplásticos. As principais características do polipropileno são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Principais propriedades do polipropileno.

Testes DIN/ASTM/UL	Propriedades	Resina não reforçada	Reforçada com fibra de vidro	Tipo de impacto
Físicas				
D(53479)	Peso específico	0,905	1,05-1,24	0,89-0,91
D(53473)	Absorção de água	0,01-0,03	0,01-0,05	0,01-0,03
Mecânicas				
D(53455)	Resistência a tração $10^2 kgf/cm^2$	3,5	4,2-10,9	2,0-3,0
D(53455)	Alongamento na ruptura %	10-20	2,0-3,6	300-500
D(53457)	Módulo de tração $10^4 kgf/cm^2$	1,2	3,0-6,0	1,2
D(53457)	Módulo de flexão $10^4 kgf/cm^2$	1,6	2,8-6,0	1,5
D256(ASTM)	Resistência ao impacto (Kg/cm)	2,7-12,0	5,4-27	5,75
D785(ASTM)	Dureza Rockwell R	80-110	110	50-85
Térmicas				
D(52612)	Condutividade térmica (w/m)	2,8	-	3,0-4,0
D(52328)	Expansão térmica linear ($10^{-5} cm/cm$)	5,6-10,0	2,8-5,4	5,6-8,9
D(53461)	Temperatura de deflexão (°C) a $18,5 kgf/cm^2$	42-60	110-165	42-60
UL94	Índice de inflamabilidade	HB	HB	HB

Fonte: OLIVEIRA, 2006.

Por ser um termoplástico apolar não é solubilizado ou sofre inchamento quando em soluções aquosas de sais orgânicos, ácidos e bases minerais, e ainda agentes químicos de natureza orgânica. Em contrapartida, são atacados por compostos halogenados, ácidos nítricos, além de hidrocarbonetos aromáticos e clorados a altas temperaturas (OLIVEIRA, 2006).

Outra característica importante do polipropileno é o seu polimorfismo, ou seja, a capacidade de se cristalizar em diferentes sistemas cristalinos. A maioria dos agentes nucleantes desse material induz a fase monoclinica, porém alguns pigmentos, como o vermelho de quinacridona, podem nuclear uma fase hexagonal, que apresenta menor temperatura de fusão, menor resistência à tração e maior resistência ao impacto (PIZZITOLA, 2011).

O polipropileno aditivado pode reduzir em até 30% o ciclo de produção, por aumentar a velocidade de cristalização, reduzindo assim o ciclo de processamento dentro do molde (ROSÁRIO, 2011).

O PP pode ainda ser modificado empregando como carga materiais elastoméricos, estas cargas tem o objetivo de permitir o seu uso em temperaturas mais baixas. Quando modificados pela incorporação de borrachas o PP pode ser empregado na confecção de componentes de alto impacto, como por exemplo, na indústria automobilística onde este material é usado em para-choques de automóveis (PADAKI, 2011).

Ao se empregar o PP em projetos e processos deve-se considerar a temperatura de trabalho, as temperaturas mais importantes estão descritas na tabela 5.

Tabela 5 - Temperaturas importantes referentes ao polipropileno.

Temperatura de referencia	T(°C)
Temperatura de transição Vítreia (T_g)	-25 a -20
Temperatura de Fusão (T_m)	160 a 180
Temperatura de Processamento	190 a 288

Fonte: RABELLO, 2011.

O processamento desse material se dá em grande parte por moldagens por injeção, por sopro ou extrusão, e empregando cargas e aditivos específicos para direcionar o material para uma determinada aplicação.

3.4 Extrusão

Quando aquecidos os termoplásticos são capazes de serem amolecidos e extrudados empregando um método hidrostático fluido a fluido dando origem a diversos tipos de produtos finais conformados (HARADA, 2008).

Segundo Harada (2008), o processo de extrusão é conhecido como um sistema de conformação mecânica de materiais plásticos e metálicos, onde o material é forçado a passar por um orifício no estado fundido sob aquecimento. Esse sistema possui duas roscas contínuas e um sistema de by-pass, onde o fluido circula pelo equipamento durante todo o tempo de processamento programado.

Como mostra a figura 3, um modelo de extrusora que é interligada a um computador, onde por meio de um software é possível fazer todo o controle do processo, em relação a tempo, temperatura e rotação da rosca, todos os resultados são enviados a ele também.

Figura 3 - Sistema operacional de uma extrusora de bancada.



Fonte: a autora.

3.5 Injeção

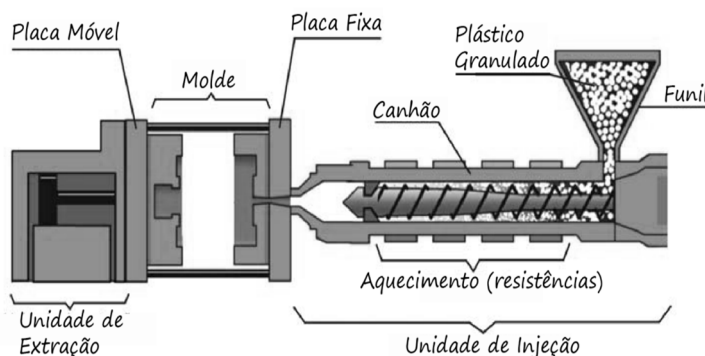
Durante o processo de injeção os polímeros termoplásticos devem atingir o estágio de amolecimento por aquecimento, podendo então ser moldados. Essa mudança no estado não altera a sua estrutura química, permitindo assim que, após o resfriamento ele volte a apresentar suas características iniciais. Dessa forma no processo de moldagem por injeção o polímero passa pelas seguintes etapas: Aquecimento – Amolecimento – Resfriamento – Endurecimento (HARADA, 2008).

As empresas de injeção recebem o plástico em forma de grânulos, para processar esse material é necessário o controle de variáveis como a temperatura e a pressão. Para o polipropileno deve-se seguir as especificações da norma ASTM D4101-04 (Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials) adicional à norma ASTM D5857-04 (Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials Using ISO Protocol and Methodology).

Um fator a se considerar é o ciclo da máquina, que corresponde a soma do tempo de injeção, o tempo de resfriamento até que a peça atinja o estado sólido, e ainda do tempo de abertura e fechamento do molde. A otimização do processo leva a ciclos de injeção curtos, levando a uma redução dos custos de operação (BHATTACHARYA, 2014).

De acordo com Harada (2008), em uma máquina injetora deve-se ter o controle da proporção de matérias primas, como o polímero ou a uma combinação deles, a carga e ainda os aditivos. Porém, um dos fatores principais e determinantes do processo de injeção é o ajuste da temperatura de processamento. O ajuste incorreto da temperatura pode aumentar a quantidade de perdas no processo, como por exemplo, o aumento do número de peças não conforme geradas ao final. Caso a temperatura seja muito baixa, o processo de plastificação pode não acontecer ou ser incompleto, sendo muito alta, o material pode degradar. Com o aumento da temperatura, a viscosidade do material fundido diminui, requerendo assim menos pressão para se atingir a velocidade de injeção. A figura 4 apresenta as partes de uma máquina injetora.

Figura 4 - Esquema básico de funcionamento de uma injetora.



Fonte: <http://www.tudosobreplasticos.com/polimerizacao/feito.asp>. Acesso: maio, 2015.

A temperatura ideal de processamento é determinada pelo fornecedor da matéria prima e deve ser ajustada apenas na zona de plastificação. A fim de evitar que o material plastifique na entrada da injetora, a temperatura nessa região deve ser menor. Nesta região existe ainda a circulação de água, evitando que o fluxo de calor ultrapasse a região de processamento do material. Ao sair do molde a taxa de resfriamento da peça deve ser controlada (OLIVEIRA, 2006).

Deve-se ainda considerar as pressões de trabalho. A pressão de injeção depende da espessura da seção, do comprimento e tamanho dos canais, dos pontos de injeção, do material empregado e geralmente são dados fornecidos pelos fabricantes. A pressão geral de injeção dos polímeros gira em torno de 1400kg/cm^2 .

Outra informação importante durante o processo de injeção é a lubrificação, que deve acontecer de forma a evitar o atrito das peças injetadas levando a queima do pó. Os lubrificantes devem ser homogeneizados juntamente com o material, garantindo uma melhor fluidez, facilitando o deslizamento dos grãos e evitando manchas escuras nas peças injetadas (TALL, 2000).

Segundo Harada (2008), uma característica dos polímeros no processo de injeção é a contração natural da peça, ocasionada pelo resfriamento após a moldagem, resultando em uma peça de dimensão menores que o molde original, de forma que o molde deve ser confeccionado levando em conta os fatores de contração do material. Alguns cuidados podem ser tomados a fim de minimizar as contrações, sendo este um problema de processo, tal como descrito na tabela 6.

Os termoplásticos possuem diferentes valores de contração, dependendo do polímero em questão e ainda de outras questões. Outros fatores também são importantes durante o processo, como a umidade dentro do silo de armazenamento da matéria prima e dentro do funil de entrada, de forma não alterar as propriedades do material. A velocidade de injeção, ou seja, a velocidade com que o material entra no molde, deve ser ajustada para cada peça, e cada material, sendo ela parte responsável por conferir algumas características ao produto, tal como a redução das contrações quando esta está alinhada a pressão ideal de injeção. (HARADA, 2008).

Tabela 6 - Recomendações a fim de se reduzir as contrações.

Referência	Ações
1	Diminuir a temperatura do material
2	Aumentar a pressão da injeção
3	Reduzir o limite de carga a ser injetada
4	Reduzir a temperatura do molde
5	Aumentar o tamanho da entrada da cavidade
6	Aumentar o tamanho do bico
7	Colocar entradas múltiplas no molde
8	Aumentar o tempo de avanço
9	Aumentar a velocidade de injeção
10	Aumentar o tempo de molde fechado
11	Aumentar a saída de ar da cavidade

Fonte: HARADA, 2008.

A associação do controle de todas as variáveis do processo contribui para fatores como redução de gastos associado à redução do gasto de energia.

3.6 Reprocessamento

Para polímeros termoplásticos o seu reprocessamento é possível, pois estes materiais podem ser aquecidos e resfriados inúmeras vezes dando origem a novas peças, sem alterar a sua estrutura química. O problema é que, em cada ciclo de reprocessamento o termoplástico perde parte de sua propriedade mecânica, esta perda é devido a alterações em sua estrutura química que compromete a qualidade de desempenho do material em relação as suas propriedades mecânicas originais (MARTIN, 2013).

O maior interesse no reprocessamento de materiais poliméricos deve-se ao grande volume de peças não conformes geradas ao final do processamento de polímeros. Essas peças são consideradas resíduos com custo agregado, e após serem reprocessadas voltam, ao processo, como insumo de produção (SPINACE, 2008).

Os problemas apresentados em peças não conformes estão associados a diferentes fatores, mas principalmente a falta de controle durante os processos. Os defeitos mais comuns do processo de reprocessamento são à formação de manchas, rebarbas, risco ou qualquer outro defeito aparente, que torne a peça não comercializável. Todas essas peças defeituosas, devem seguir para uma linha de reprocessamento.

O reprocessamento consiste em transformar uma peça acabada ao seu estado de matéria prima. Nessa etapa é possível aditivar o material adicionando cargas em diferentes quantidades ou concentrações, com intuito de adequar as propriedades das mesmas as novas condições de uso. Posteriormente uma amostra desse material deve ser analisado com intuito de associar a relação carga/resíduo as suas características físicas e mecânicas, , com intuito de se traçar o melhor caminho ou direção para o seu uso, sendo que esta pode ser usada em substituição a matéria prima virgem. Deve-se garantir que a peça produzida tenha as mesmas características da obtida empregando a matéria prima virgem. (WANG, 2013; PAOLI, 2008).

Uma alternativa a deve ser avaliada é a possibilidade de utilização de diferentes percentuais mássicos de matéria prima reprocessada juntamente com a matéria prima virgem e outros aditivos. Nesse processo deve ser possível a utilização de uma boa quantidade de insumo reprocessado, sem que haja perdas nas propriedades, mas que de outra forma, leve a uma redução de custos (WASILKOSKI, 2006).

É importante o estudo de aditivos que melhorem as qualidades físicas, mecânicas e estéticas das peças produzidas, viabilizando o processo, reduzindo o volume de resíduos e do custo associado. Alguns aditivos interessantes ao processo são os agentes nucleantes, este tipo de aditivo que aprimoram as propriedades dos materiais além de acelerarem o processo (RABELLO, 2013).

O interesse na reciclagem e reprocessamento dos materiais é crescente em todos os ramos da indústria, principalmente na indústria automobilística, pois leva a redução dos custos e aumenta a visibilidade da empresa perante a sociedade (OLIVEIRA, 2006).

3.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) fornece informações sobre o comportamento do material em relação ao seu módulo elástico e plástico de amortecimento mecânico, além de possibilitar a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) de uma forma mais direta.

Os materiais tendem a apresentar comportamentos perfeitamente viscoso, tendo um amortecimento infinito ($\tan(\delta) = \infty$), elástico que não apresenta amortecimento ($\tan(\delta) = 0$) ou como é o caso dos polímeros que apresentam um comportamento intermediário, sendo chamados de viscoelásticos, com $0 < \tan(\delta) < \infty$, equivalendo a $0,001 < \tan(\delta) < 3$ (CANEVAROLO, 2007).

A tangente de perda ou amortecimento $\tan(\delta)$, é definida como a razão entre a energia perdida por ciclo, pela energia máxima estocada por ciclo. Sendo a energia perdida normalmente dissipada em forma de calor e a estocada totalmente recuperável. Levando em consideração a representação dessa razão:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (\text{equação 2})$$

A equação 2 relaciona as duas componentes plástica(E'') e elástica(E'). A energia recuperável estocada por ciclo é determinada pela componente elástica(E'), de forma que a energia perdida é representada pela componente plástica(E''), estando essa associada ligada a deformação do material (CANEVAROLO, 2007).

Ainda segundo Canevarolo (2007), entendendo o significado das curvas do comportamento da $\tan\delta$, podemos dizer que se a mesma apresenta alto valor, tem-se um maior peso da componente plástica do que a da componente elástica do

material, assim o mesmo irá deformar mais plasticamente do que elasticamente, tendo uma deformação irreversível mais presente. De uma forma análoga podemos dizer que, um baixo valor da $\tan \delta$ representa uma maior deformação elástica do material frente a sua componente plástica.

Desta forma a análise dinâmico-mecânica (DMA) relaciona as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e as deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (CANEVAROLO, 2007).

4 METODOLOGIA

Baseando na necessidade de preparação das matérias primas que seriam utilizadas, são apresentados abaixo todos os equipamentos que foram utilizados durante todo o planejamento, preparação e processamento final.

4.1 Equipamentos

- Extrusora de bancada HAAKE MiniLab II Micro Compounder de extrusão contínua.
- Extrusora HAAKE Rheomix-600
- Moinho de facas
- Prensa Carver com aquecimento – Carver model B&C, NS 34000-623
- Britador de Mandíbula modelo SL 800, com 730 Watts de potência, SOLAB Laboratórios Indústria e Comércio EILELLI Analisador térmico SHIMATZU Modelo DTG-60H com aparato TG-DTA simultâneo
- Infravermelho da marca Excalibur 3100 FTIR - ATR (IMA-UFRJ),
- Calorimetria exploratória diferencial DSC 50 da Shimadzu
- Difratorômetro de raios X marca SHIMADZU XRD – modelo 7000
- Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX)- SHIMADZU – EDX-720
- Microscópio eletrônico de varredura HITACHI (modelo TM3000)
- Máquina de ensaios universais EMIC
- Prensa hidráulica com Aquecimento Marca SOLAB modelo SL 11.
- Análise Termodinâmico Mecânica equipamento – modelo DMA-Q800

4.2 Produtos químicos

- Polipropileno homopolímero com 20% de Talco – Borealis
 - Polipropileno homopolímero sem carga – Braskem, código: HP-550K, MFI = 3,5 g/10 min.
- Agentes nucleantes:
- Benzoato de sódio – Sulfal S.A.

- Sorbitol 70% – Sulfal S.A.
- Nanopartícula de óxido de zinco (ZnO) funcionalizada com ácido esteárico
- Carcaça de celular ABS – resíduo de descarte
- Copos descartáveis de poliestireno CopoPlast – 200ml
- Copos descartáveis de polipropileno Copobras – 300ml

4.3 Métodos empregados

4.3.1 Fragmentação das carcaças de celulares usados

Inicialmente foram recolhidos aparelhos celulares antigos doados pela ANATEL. Em seguida os equipamentos foram desmontados e segregados, separando o que poderia ser utilizado, como a carcaça polimérica, dos metais e de outros materiais presentes que não seriam de interesse deste projeto.

A etapa seguinte consistiu da cominuição das carcaças para que se pudesse chegar a uma granulometria adequada para uso na extrusora. Para cominuir o material foi utilizado um Britador de Mandíbula modelo SL 800, com 730 Watts de potência, SOLAB Laboratórios Indústria e Comércio EILELLI. O material permaneceu no britador por um ciclo de 30 minutos, sendo a dimensão interna da Mandíbula de 80 x 40 mm de velocidade não especificada.

Visto que, a intenção era de se obter um material granulado com uma granulometria teoricamente próxima a do polímero usado como matriz neste trabalho, retirou-se o material do britador e partiu-se para uma etapa de redução granulométrica manual, com o uso de alicate de corte para reduzir a pedaços maiores.

Ao final desse processo obteve-se cerca de 2kg de material em granulometrias diversas, suficientes para o processamento. O material comido passou por um processo de separação granulométrica formado por três peneiras dos seguintes nos seguintes mesh: 9, 14 e 30, acompanhadas do fundo.

4.3.2 Processamento em uma miniextrusora

As misturas do polipropileno e os respectivos aditivos foram preparadas em uma extrusora de bancada HAAKE MiniLab II Micro Compounder de extrusão contínua. O sistema cônico possui um misturador de rosca dupla com um canal de bypass, que por meio de uma válvula de derivação permite o controle do tempo de residência. Dois transdutores de pressão estão integrados no canal de escoamento de retorno, que permitem a medição da viscosidade relativa e fusão. A extrusora funciona como uma unidade autônoma com exportação de dados, com um sistema totalmente controlado por computador.

4.3.2.1 Polipropileno puro

A proposta desse projeto foi o processamento de grade diferentes de polipropileno aditivado com diferentes tipos de agentes nucleantes, para avaliação da viabilidade do seu reproprocessamento. A porcentagem de utilização de material reproprocessado deve ser suficiente para garantir um produto de qualidade, que vise à redução de rejeitos de descarte e de custos, sem que haja perdas nas propriedades da peça final, seja ela mecânica, química, física e estética.

Para este estudo tinham-se dois grades de polipropileno para ser caracterizado e trabalhado, o polipropileno com 20% de carga de talco foi identificado com o código PP1 e o código PP2 que foi associado ao grade de PP puro. Inicialmente foi extrudado o Polipropileno com 20% de carga, caracterizado de PP1-5 e posteriormente o Polipropileno homopolímero sem carga, caracterizado como PP2-5, sendo 5 o tempo dentro da extrusora, e os dois processados a mesma temperatura, sendo esta de 220°C.

Em outro momento os dois grades foram reproprocessados e caracterizados como PP1-40 e PP2-40, onde o tempo de permanência dentro da extrusora foi de 40 min, simulando um reproprocessamento. Sendo considerado um processamento feito em 5 min, a utilização de um tempo de 40min representaria 8 ciclos, ou que o material foi reaproveitado e extrudado 8 vezes.

As condições de processamento foram:

Temperatura: 220°C

Tempo: 5 min (primeiro ciclo); 40min (segundo ciclo);

Velocidade da rosca: 120 rpm.

Amostras dessas duas etapas foram submetidas a análises de TGA e DSC, caracterizando-as, avaliando ainda, uma possível degradação.

4.3.2.2 Compósitos e blendas

A escolha dos aditivos adequados à melhoria de desempenho do material reprocessado foi conduzido mediante consulta a literatura especializada onde foi possível identificar os mais estudados e utilizados junto ao polipropileno. Neste trabalho foram estudados seis diferentes tipos de agentes nucleantes e por meio do uso das técnicas de TG/DTA e DSC, foi determinada a temperatura de cristalização de cada um deles, a fim de projetar o processo.

As amostras foram classificadas com códigos a fim de facilitar a identificação das mesmas como descrito na tabela 7.

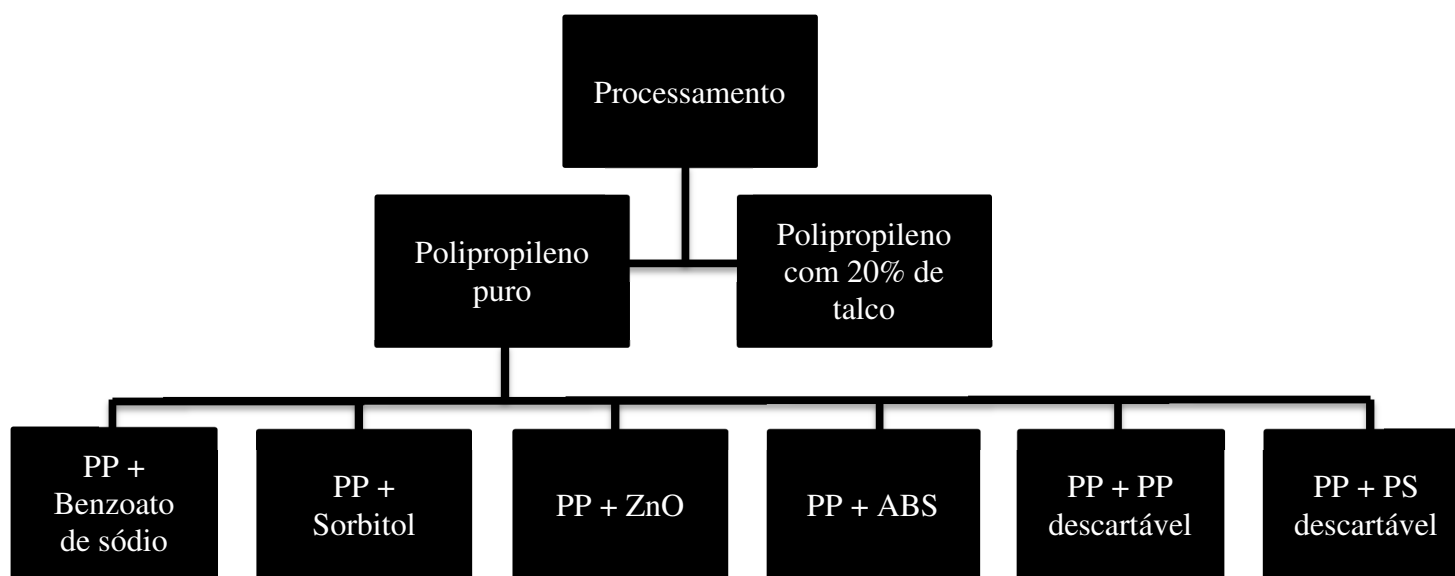
Tabela 7 - Identificação dos aditivos e códigos utilizados

Material	Código utilizado	1ª Etapa	2ª Etapa
Benzoato de sódio	A1	X	X
Sorbitol	A2	X	
Nanopartículas de óxido de zinco	A3	X	
ABS	A4	X	X
Copos descartáveis de PS	A5		X
Copos descartáveis de PP	A6		X

Fonte: a autora.

Esses materiais seguiram então para o processamento via extrusão, levando em consideração a ordem descrita na figura 5.

Figura 5 - Esquema das amostras processadas.



Fonte: a autora.

Inicialmente foi feita uma extrusão do material com 7,96g do PP2, junto com 0,04g do aditivo, a temperatura de 220°C, por 5 min, a 120 rpm. Retiraram-se amostras de cada uma dessas misturas para análises de TGA, DSC e FTIR.

Esses materiais foram reprocessados por mais 40 min, o que equivaleria a 8 ciclos de reprocessamento, mantidos a mesma temperatura de 220°C. Ao final do processo foram coletadas amostras dos compósitos para análise de TGA/DTA e DSC com intuito de avaliar quais compósitos sofreram menor degradação, e por consequência, os aditivos que apresentarão melhor desempenho.

4.3.3 Processamento no misturador HAAKE

Para que essa etapa fosse possível, um dos aditivos que estava sendo testado foi desconsiderado, levando em consideração seu alto custo e dificuldade de acesso. Dessa forma, no lugar das nanopartículas de ZnO modificadas com ácido esteárico, foram estudados dois novos aditivos com potencial de reciclagem, sendo eles os copos descartáveis de polipropileno e poliestireno.

Nessa próxima etapa foi realizada a mistura dos compósitos, que são basicamente uma modificação do polipropileno empregando partículas de aditivos em diferentes teores que permanecem dispersas na matriz, em composições de 5, 10 e 15% em massa e com dimensões da ordem de microns até pequenas laminas.

Essa mistura do polipropileno aos aditivos se deu em um misturador Haake. Levando em consideração a nomenclatura determinada anteriormente, e após cada processamento amostras seguiram para ensaios de TGA, DSC e raio X.

A capacidade do misturador é de 40g de material, sendo esse fator determinante para o cálculo da porcentagem de polipropileno e de aditivos a serem utilizados. A temperatura de trabalho foi de 180 °C para todas as amostras. Foi considerado ainda quatro tempos de processamento, simulando assim um possível reprocessamento. Considerando o tempo inicial de 5 min e o tempo final de 20 min, sendo fracionado a 10 e 15 min para que se pudesse reduzir esse tempo ou ainda encontrar um tempo médio adequado.

A tabela 8 descreve como foram estabelecidas os teores de aditivos e a identificação das respectivas amostras.

Essa tabela foi utilizada como padrão para todas as misturas de polipropileno com os aditivos, sendo eles o benzoato de sódio, sorbitol, abs, copos descartáveis de PP e de PS, sendo feito ainda o processamento do polipropileno puro nas mesmas condições. Como padrão foi mantido as condições de processamento como temperatura e concentração para cada um dos tempos de processamento.

Tabela 8 - Detalhamento das concentrações e nomes das amostras.

Mistura		
Preparo	Concentração	5 min
38g de PP e 2g de Benzoato de sódio	5%	PPA1-05
36g de PP e 4g de Benzoato de sódio	10%	PPA1-10
34g de PP e 6g de Benzoato de sódio	15%	PPA1-15
Preparo	Concentração	10 min
38g de PP e 2g de Benzoato de sódio	5%	2PPA1-05
36g de PP e 4g de Benzoato de sódio	10%	2PPA1-10
34g de PP e 6g de Benzoato de sódio	15%	2PPA1-15
Preparo	Concentração	15 min
38g de PP e 2g de Benzoato de sódio	5%	3PPA1-05
36g de PP e 4g de Benzoato de sódio	10%	3PPA1-10
34g de PP e 6g de Benzoato de sódio	15%	3PPA1-15
Preparo	Concentração	20 min
38g de PP e 2g de Benzoato de sódio	5%	4PPA1-05
36g de PP e 4g de Benzoato de sódio	10%	4PPA1-10
34g de PP e 6g de Benzoato de sódio	15%	4PPA1-15

Fonte: a autora.

Após a análise dos ensaios de TGA e DSC as melhores amostras foram produzidos os corpos de prova para os ensaios de tração e DMA.

4.4 Técnicas de caracterização

Os materiais selecionados para estudo e aplicação foram caracterizados empregando-se as técnicas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia da região do infravermelho (FTIR) e calorimetria exploratória

diferencial (DSC). Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG e também no Laboratório de Análises de Engenharia de Materiais, no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

4.4.1 Termogravimetria / Análise Térmica Diferencial

Para o ensaio de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (TG/DTA), as amostras foram analisadas no analisador térmico SHIMATZU Modelo DTG-60H com aparato TG-DTA simultâneo. Os parâmetros de ensaio para todos os materiais incluindo o polipropileno foram: taxa de aquecimento 10 °C/min, temperatura máxima 800 °C, atmosfera utilizada de ar sintético, fluxo de gás 50 mL/min e cadinho de alumina. A massa utilizada variou de 5,0 a 10 mg.

4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para o estudo da estrutura química do pp puro e das misturas aditivadas utilizou-se o aparelho Excalibur 3100 FTIR (IMA-UFRJ) do fabricante Varian na faixa de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹ empregando o acessório ATR de uma reflectância.

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva DSC de cada produto de síntese foi obtida utilizando-se um DSC 50 da Shimadzu, com as seguintes condições: intervalo de temperatura de 25 a 200°C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, ar comprimido utilizado como gás de purga ar comprimido, vazão de 100 mL min⁻¹ e cadinho de alumínio.

Esse método foi utilizado na caracterização de todos os materiais utilizados no processamento, sendo eles o polipropileno com e sem carga, agentes nucleantes e também amostras dos compósitos.

Os ensaios de DSC também foram empregados na determinação das temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e as entalpias de fusão (ΔH_m). As amostras foram analisadas em forma de pó, em atmosfera de nitrogênio seguindo o seguinte ciclo

térmico: aquecimento da temperatura ambiente a 220 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min; resfriamento rápido até a temperatura ambiente (*Quenching*); aquecimento até 220 °C com taxa de 10 °C/min; resfriamento de 220 °C até a temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 10 °C/min e aquecimento até 220 °C com taxa de 10 °C/min.

Para o cálculo do grau de cristalinidade utilizou-se a equação 3, para o polipropileno 100% cristalino o ΔH_m^0 utilizado foi 138 J / g , no caso das amostras aditivadas o valor de w é igual a 0,995 pois colocou-se 0,5% de aditivo (w/w) ficando a massa de PP equivalente a 99,5% da mistura.

$$X_c = \frac{\Delta H_m \cdot 100}{\Delta H_m^0 \cdot w} \quad \text{(equação 3)}$$

Onde:

X_c : grau de cristalinidade (%);

ΔH_m^a : calor de fusão da amostra (J/g);

ΔH_m^{100} : calor de fusão do polímero 100% cristalino (J/g).

4.4.4 Difração de Raios X

As análises por difração de raios X para as amostras estudadas neste trabalho foram realizadas no IMA, em um difratômetro de raios X marca SHIMADZU XRD – modelo 7000, usando radiação Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem 40 kV e corrente 30 mA. Os espectros de difração foram coletados varrendo a amostra no intervalo de 2°, 4° - 80°, passo 0,02, velocidade de 2 °/min e fendas de 1°, e 0,3 mm. Esta técnica foi empregada na caracterização das nanopartículas de óxido de zinco, o abs, o benzoato de sódio e o polipropileno com 20% de talco.

4.4.5 Fluorescência de Raios X

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por

energia dispersiva (ERX), da marca SHIMADZU modelo EDX – 720. As condições experimentais empregadas foram: ar sintético e colimador de 10mm.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todos os polímeros processados foram caracterizados via MEV. As medidas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI (modelo TM3000) operado a uma pressão de aproximadamente $1,0 \times 10^{-15}$ torr à temperatura ambiente, com corrente do filamento de 30 mA, tensão de 5 kV.

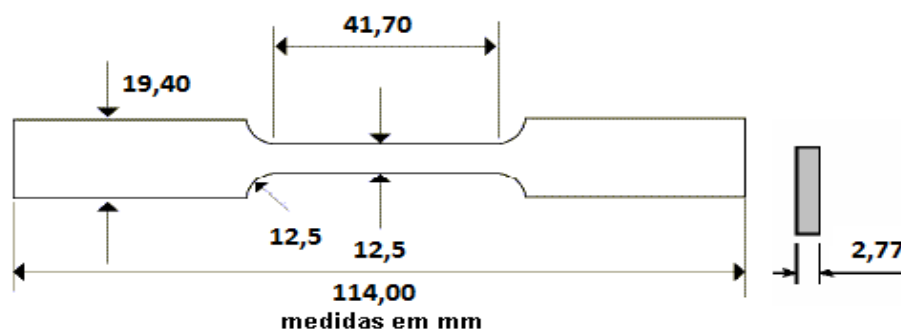
4.4.7 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados empregando uma máquina de ensaios universal de ensaios EMIC, localizada no laboratório de polímeros do DEMAT – Cefet-Mg. Os parâmetros e métodos de ensaios foram estabelecidos a partir da norma ASTM D 638 – 02a.

A velocidade do ensaio estabelecida foi de 5mm/min, está é a menor velocidade para materiais não rígidos.

Os corpos de prova foram confeccionados conforme norma ASTM D 638 – 02a, por meio da utilização de prensas hidráulica e mecânica com sistema de aquecimento e resfriamento. Para cada amostra foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova com dimensões conforme a figura 6.

Figura 6 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração.



Fonte: a autora.

4.4.8 Análise Termodinamico Mecânico (DMTA)

Os ensaios de DMTA foram realizados utilizando o aparelho DMA-Q800 localizado no IMA – UFRJ.

Os corpos de prova para esse ensaio foram moldados via prensagem em uma prensa hidráulica com sistema de aquecimento e resfriamento. Foram utilizados moldes para filmes finos, e foram feitos seis moldes. Os princípios da técnica se baseiam na norma ASTM – E1640-09, e foram feitos 5 corpos e prova para cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Nanopartículas de ZnO modificadas com ácido esteárico

Material utilizado nesta dissertação foi obtido pela estudante Carla Ferreira durante o seu mestrado no programa de Mestrado em Engenharia de Materiais do Cefet MG, a qual caracterizou o material e seus resultados são apresentados no apêndice A.

5.2 Carcaça de celular

A separação granulométrica forneceu um material em diferentes granulometrias. O controle granulométrico foi feito, a fim de padronizar o processo. Foi estipulado que a granulometria próxima aos grãos do polímero puro a ser trabalhado nesse projeto, seria a mais adequada para a realização das misturas, a fim de se tornar um padrão de trabalho. Para que isso fosse possível, durante a fase de peneiramento adicionou-se uma quantidade de polipropileno ao material a ser peneirado. Ao final do peneiramento o material retido junto ao polipropileno na peneira com abertura de 2.00 mm de malha 9, foi o escolhido para misturar o polipropileno.

O material recolhido corresponde a mesma granulometria do grade do polímero, sendo que este foi obtido em quantidade suficiente para o desenvolvimento deste trabalho.

5.3 Copos descartáveis de PP e PS

Os copos plásticos de PP e PS utilizados nesta dissertação foram novos. Esses materiais foram preparados manualmente, de forma a deixá-los nas condições de ensaio adequados a mistura, sem necessidade de utilização de um britador ou moinho de faca, eles foram recortados manualmente utilizando uma tesoura.

5.4 Avaliação das propriedades dos materiais processados na miniextrusora

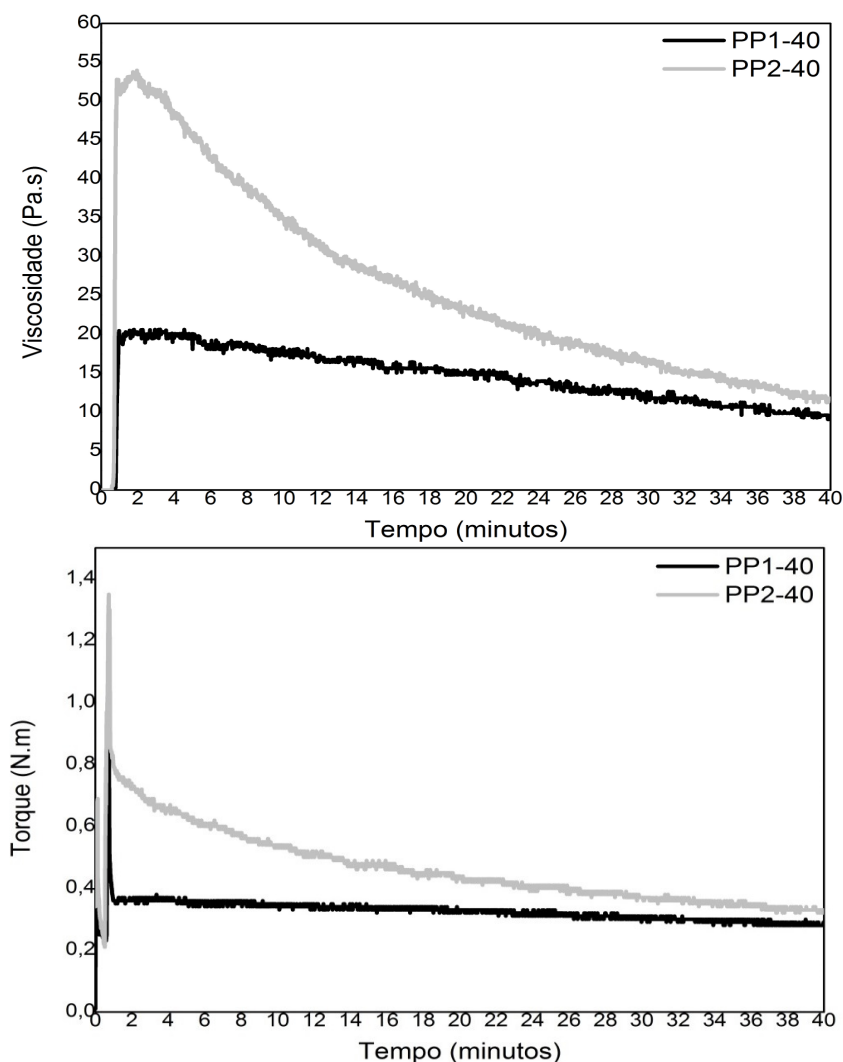
5.4.1 Propriedades reológicas dos polipropilenos

Os parâmetros de processamento do polipropileno tais como: temperatura, rotação de rosca, tempo de residência e a influência dos aditivos na viscosidade do material são de suma importância para o controle das propriedades desejáveis do artefato final, seja ele o produto direto da extrusão ou os injetados a serem obtidos. A adequação do grade a estas condições influencia diretamente no tipo de aplicação que se almeja.

Diante disto optou-se por trabalhar com dois grades de PP, ambos com aplicações na indústria automotiva, o identificado como PP1 é um homopolímero reforçado com 20% de talco o outro identificado como PP2 é também homopolímero, no entanto sem carga (SILVANO, 2011).

A figura 7 apresenta as propriedades reológicas durante o processamento na miniextrusora dos polipropilenos puros, tais resultados foram obtidos empregando-se o software minilab. Estes resultados são preliminares e visam escolher o grade mais adequado para a continuidade deste trabalho na análise da influência dos aditivos empregados nas propriedades térmicas e mecânicas das blendas obtidas.

Figura 7 - Comportamento reológico da matriz de PP com carga (PP1-40) e PP sem carga (PP2-40) (a) Viscosidade x tempo de processamento e (b) Torque x tempo de processamento.



Fonte: A autora.

Aplicou-se um longo tempo de processamento justamente com o intuito de simular possíveis reprocessamentos durante a reciclagem do PP. Na figura 7a é possível observar a variação da viscosidade ao longo do tempo de processamento. No início o PP2-40 apresentou um valor muito mais elevado em torno de 55 Pa.s frente a 20 Pa.s inerente ao PP1-40, no entanto com o aumento do tempo de processamento enquanto o polipropileno reforçado obteve uma pequena queda na viscosidade o PP puro obteve um decréscimo muito mais significativo.

Quanto a variação do torque (Figura 7b) o mesmo comportamento foi observado, neste caso o PP carregado manteve o torque praticamente constante. Estes perfis já eram esperados, pois a quantidade de carga influencia na resposta de a deformação do material.

Partindo da premissa de analisar a influência dos aditivos nas propriedades do polipropileno, o material escolhido foi aquele que apresentou uma maior variação nas propriedades reológicas durante o tempo de residência, pois neste caso a análise posterior da inflexão da curva ocasionaria uma discussão mais consistente da verdadeira influência da aditivação nas propriedades dos polímeros.

O polipropileno homopolímero sem carga, apresentou menores perdas em relação aos valores de viscosidade, sendo assim, escolhido para dar início aos experimentos com os aditivos. Outro fator importante para a escolha do polipropileno que seria utilizado foi o fato de poder modular o polímero sem carga ser mais fácil, do ponto de vista comparativo, com os resultados das misturas.

5.4.2 Propriedades reológicas dos compósitos e blendas

Após a definição do grade comercial mais adequado para avaliar a ação dos aditivos, as misturas foram efetuadas seguindo o mesmo padrão anteriormente estabelecido, para que fosse possível comparar os diferentes efeitos dos aditivos nas propriedades do material. A tabela 9 descreve a composição e a codificação das misturas realizadas.

Tabela 9 - Descrição dos agentes nucleantes utilizados.

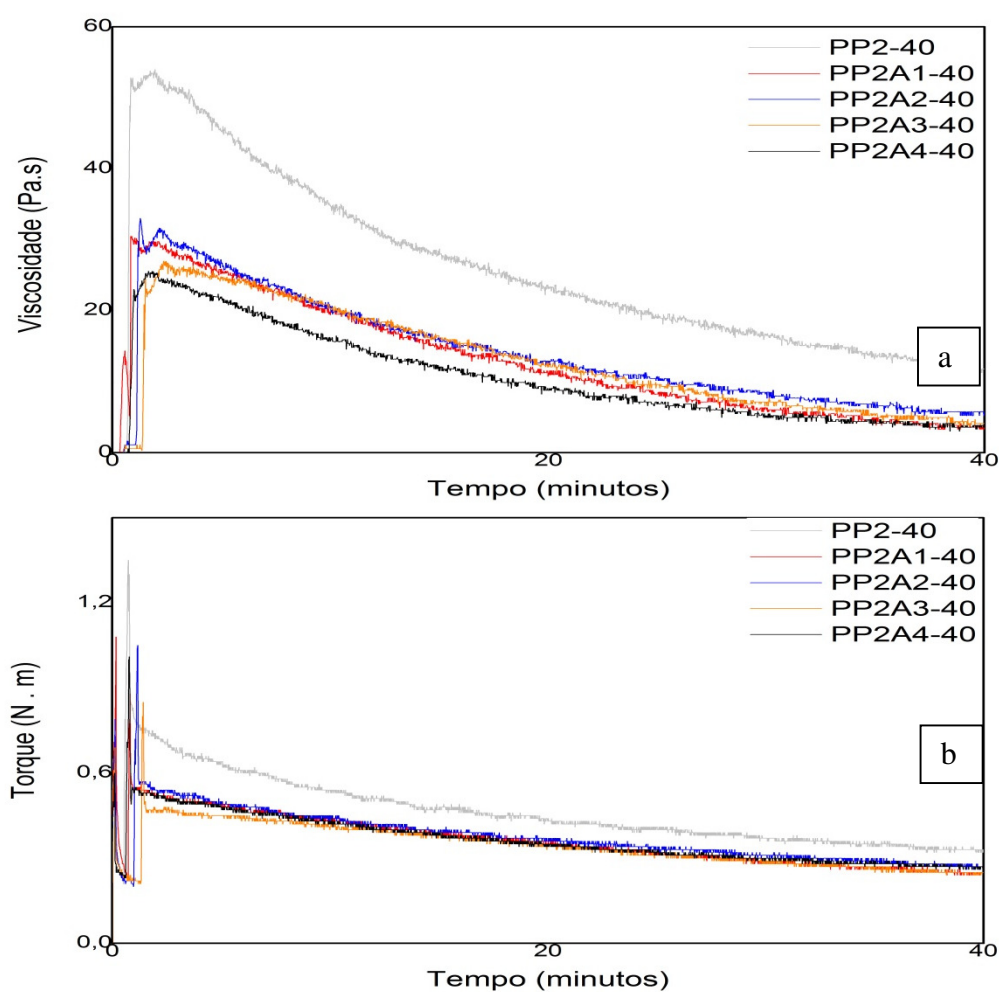
Amostra	Descrição
PP2A1-40	PP2 misturado a 0,5% de Benzoato de sódio
PP2A2-40	PP2 misturado a 0,5% de Sorbitol
PP2A3-40	PP2 misturado a 0,5% de óxido de Zinco
PP2A4-40	PP2 misturado a 0,5% de ABS reciclado

Fonte: a autora.

Onde o código PP2 se refere ao polipropileno sem carga e com 40 minutos de processamento, sendo que nessa etapa foram estudados quatro (4) materiais que são candidatos a agentes nucleantes e identificados como A1, A2, A3 e A4.

A figura 8 apresenta o comportamento da viscosidade (Figura 8a) e do Torque (Figura 8b) em função do tempo de processamento. Os polipropilenos carregados apresentaram menor viscosidade durante todo o tempo de residência, no entanto foi observada uma menor inflexão na curva principalmente para a amostra PP2A3-40, o mesmo perfil foi observado no caso da variação do torque.

Figura 8 - Comportamento reológico das misturas de PP puro (PP2-40) (a) Viscosidade x tempo de processamento e (b) Torque x tempo de processamento.



Fonte: a autora.

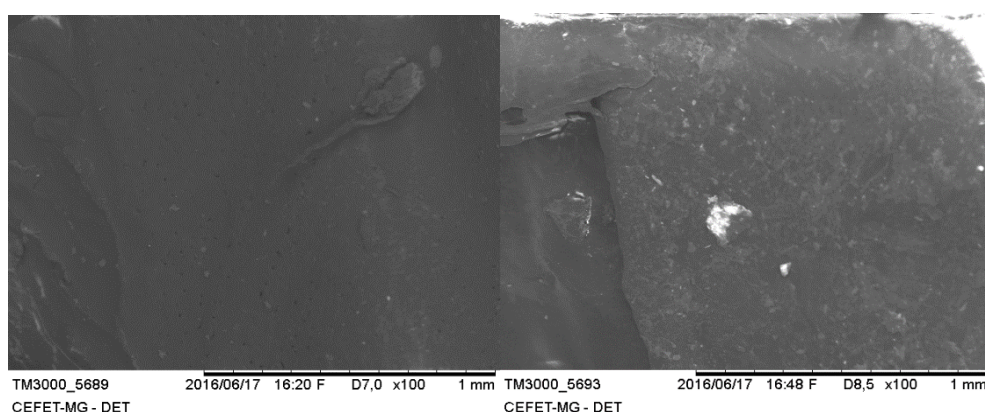
Apesar dos resultados indicarem que os aditivos possivelmente tiveram uma ação lubrificante, reduzindo a viscosidade do polipropileno, o coeficiente angular da curva (que avalia a inflexão) pode ser um bom parâmetro para a avaliação do efeito na deformação plástica da mistura durante o processamento. Os menores valores de viscosidade e torque podem ser benéficos do ponto de vista da obtenção de uma melhor processabilidade, à medida que, o transporte da massa fundida é facilitado, com consequente preservação do maquinário.

5.4.2.1 Ensaios de Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons retroespalhados para todas as misturas realizadas, incluindo o polímero puro que é o material de referência usado na comparação de resultados.

A figura 9 referente a mistura de polipropileno com benzoato de sódio, estas imagens apresentam duas imperfeições que podem estar associadas ao processo de extrusão. Os pontos brancos podem estar associados a não dispersão da carga na matriz polimérica, ou ainda o início de uma degradação do material.

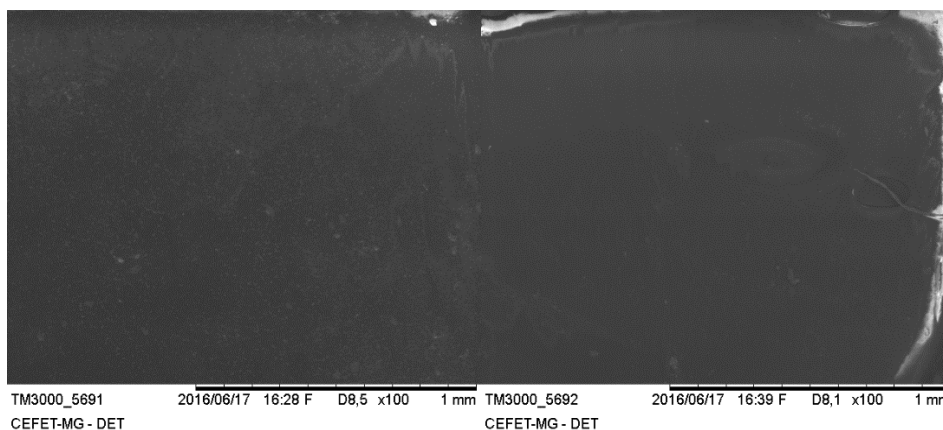
Figura 9 - Micrografia para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio (PP2A1) a a) 5min; b) 40min.



Fonte: a autora.

A figura 10 referente a micrografia para a mistura de polipropileno e sorbitol (PP2A2).

Figura 10: Micrografia para mistura de polipropileno e sorbitol (PP2A2) a) 5min; b) 40min.



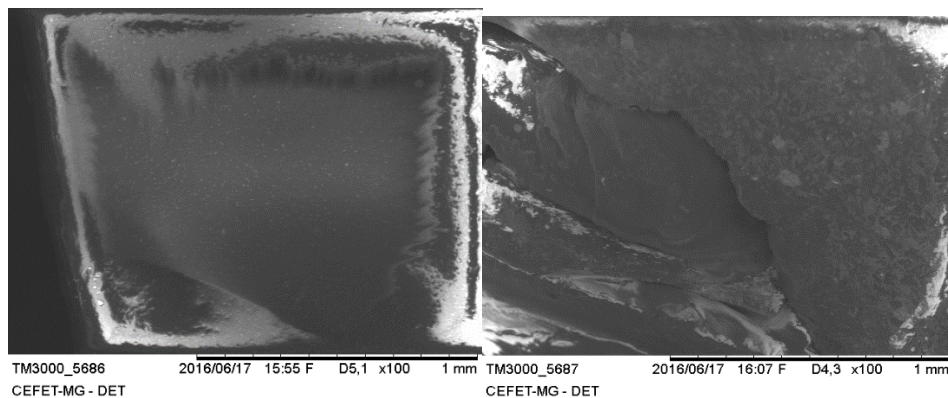
Fonte: a autora.

Esta imagem não apresentou tantos defeitos como a apresentada pelo benzoato de sódio, as imagens são mais claras e é possível a identificação de uma fase, a faixa branca em (b), que foi associada ao início do processo de degradação.

A figura 11 apresenta as micrografias para a mistura de polipropileno e óxido de zinco, é possível observar muitas irregularidades na superfície da amostra, estas podem estar associadas ao tempo de retenção do polímero durante o processo de extrusão.

Os pontos brancos observados na imagem foram associados ao óxido de zinco. A degradação da amostra ficou mais evidenciada no caso desta mistura, este resultado corroboram com os resultados apresentados pela TG/DTA, onde foi observado que a nanopartícula inicia o processo de degradação a temperatura de 180°C, como a amostra ficou retida na extrusora por 40 minutos a temperatura de 220°C, pode ter ocorrido a degradação da nanocarga funcionalizada o que pode levar a formação do óxido de zinco puro, que foi se aglomerando em partes específicas da amostra.

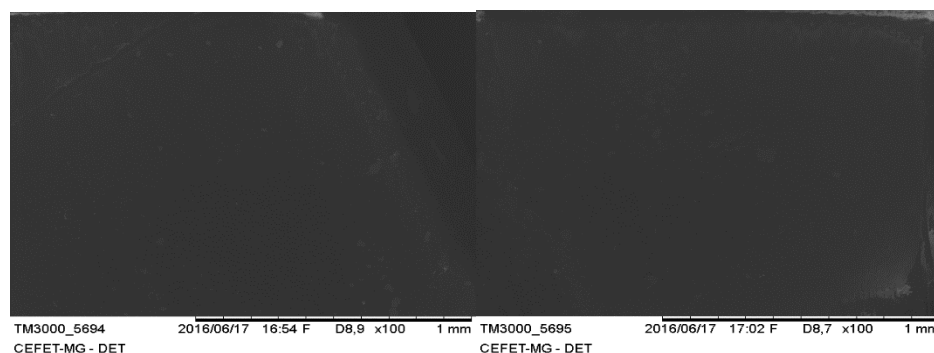
Figura 11 - Micrografias para mistura de polipropileno e nanopartícula de ZnO funcionalizada (PP2A3) a) 5min; b) 40min.



Fonte: a autora.

A figura 12 são as imagens de MEV relativas a mistura de polipropileno e carcaça de celular, esta amostra apresentou as melhores imagens, quando comparadas as obtidas anteriormente, considerando que não se pode perceber muitas irregularidades na superfície ou pontos que nos levem a pensar que houve degradação do material, sendo possível a identificação das fases. Essa a homogeneidade superficial da blenda nos leva a acreditar que houve uma boa dispersão e interação do aditivo com o polímero.

Figura 12 - Micrografias para mistura de polipropileno e ABS (PP2A4) a) 5min; b) 40min.



Fonte: a autora.

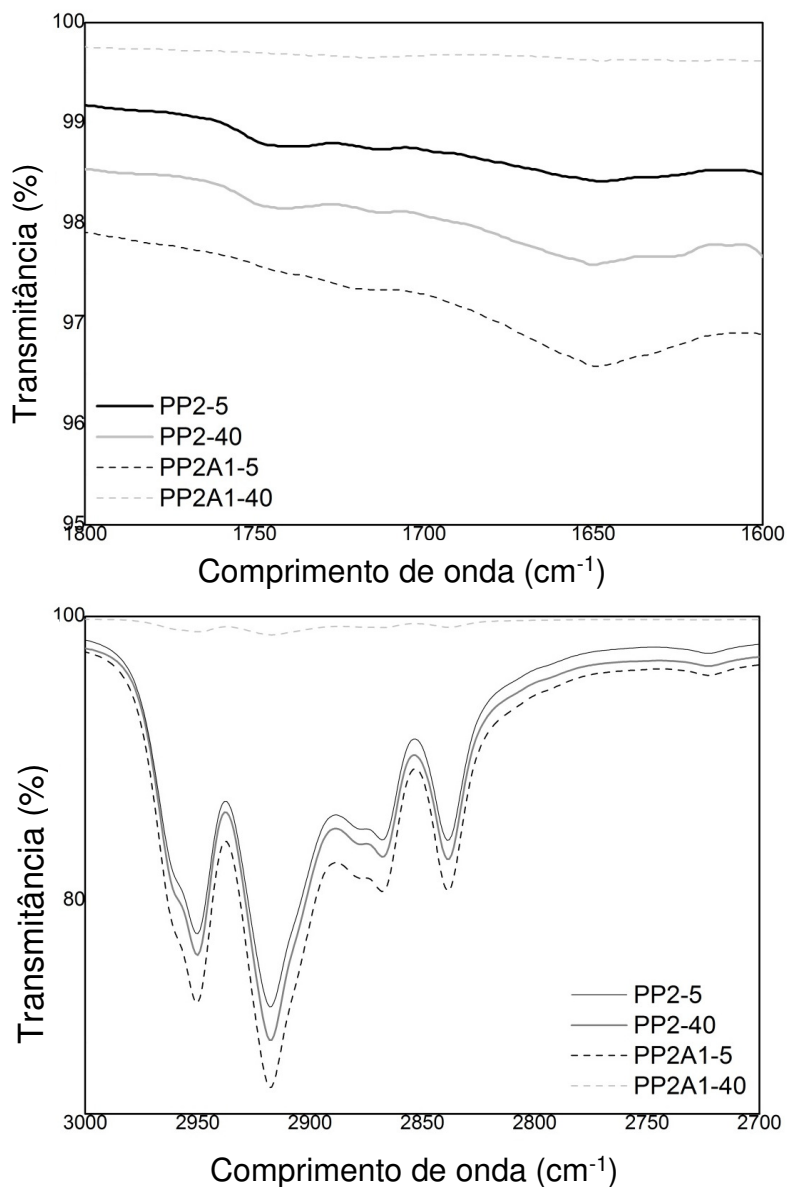
5.4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

As espectroscopias na região do infravermelho para o polímero padrão e das demais blendas são apresentadas nas figuras 13,14,15 e 16.

A espectroscopia na região do infravermelho para o polipropileno puro apresentou bandas nas faixas de 1800 a 1600 cm^{-1} e 3000 a 2700 cm^{-1} , que correspondem a bandas de absorção de ligações C=O e C–H, respectivamente. As bandas entre 2957 e 2871 cm^{-1} correspondem a deformação axial assimétrica e simétrica do hidrogênio do grupo metila (CANEVAROLO, 2007).

A figura 13 espectro na região do infravermelho da mistura de polipropileno e benzoato de sódio, observa-se a presença de bandas características dos grupos funcionais C–H, figura 13(b). O aumento do valor da transmitância para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio na região entre 1800 a 1600 cm^{-1} (CARNEVAROLO, 2007), pelo aumento de grupos carbonila, que pode ser justificada pela oxidação da cadeia do propileno, este resultado indica a degradação do polipropileno durante o seu processamento. Pela figura 13(a) pode se afirmar que o aumento do tempo de processamento aumento da definição na banda em 1650 cm^{-1} que corresponde a ligação C=O, banda característica da degradação por oxidação do polímero. Esta degradação ocorreu mais intensamente para o polímero puro, indicando que o aditivo aumentou a estabilidade térmica do polímero reduzindo o grau de oxidação por ciclos de processamento.

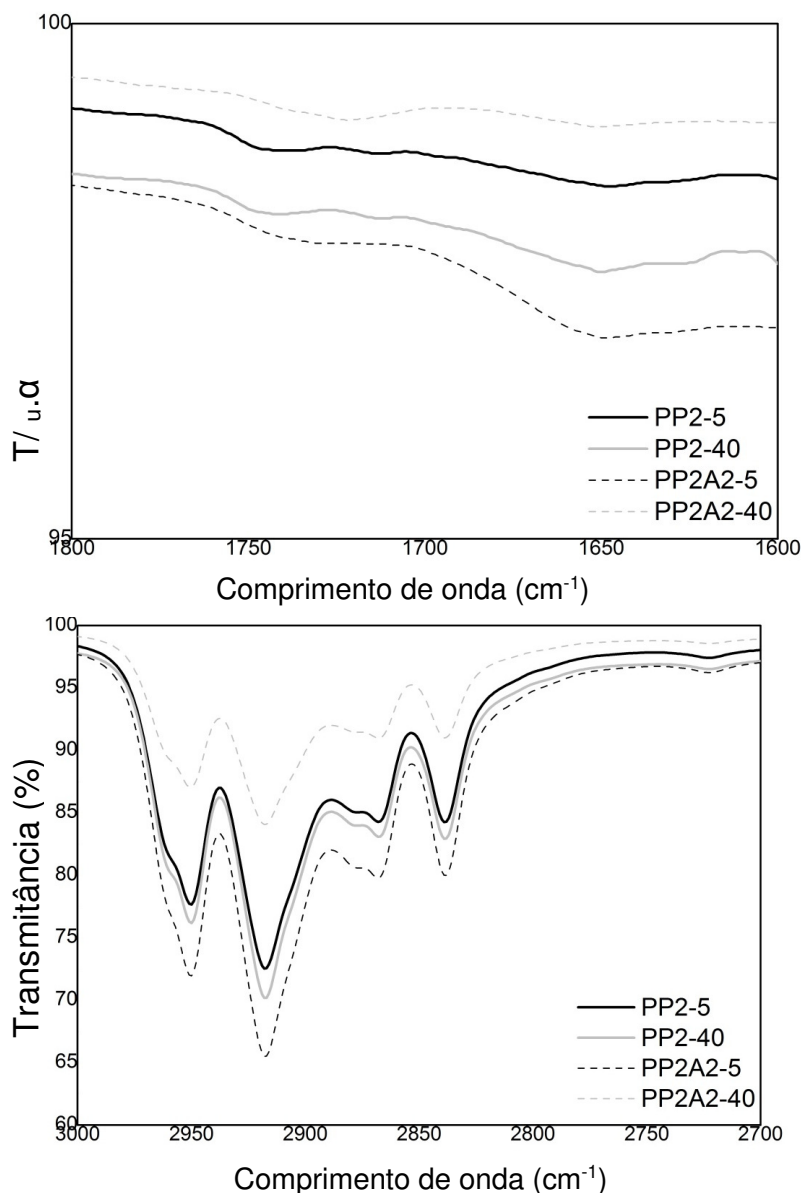
Figura 13 - Resultado de análise de espectrometria de infravermelho (FTIR) para polímero puro e para a mistura de polímero e benzoato de sódio, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1}



Fonte: a autora.

No espectro de infravermelho do compósito de polipropileno com sorbitol, figura 14, foi observado bandas características da maior degradação do material, coloque aqui as bandas e o que elas representam, com o aumento do tempo de processamento.

Figura 14 – Resultado de análise de espectrometria para polímero puro e para a mistura de polímero e sorbitol, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1} .



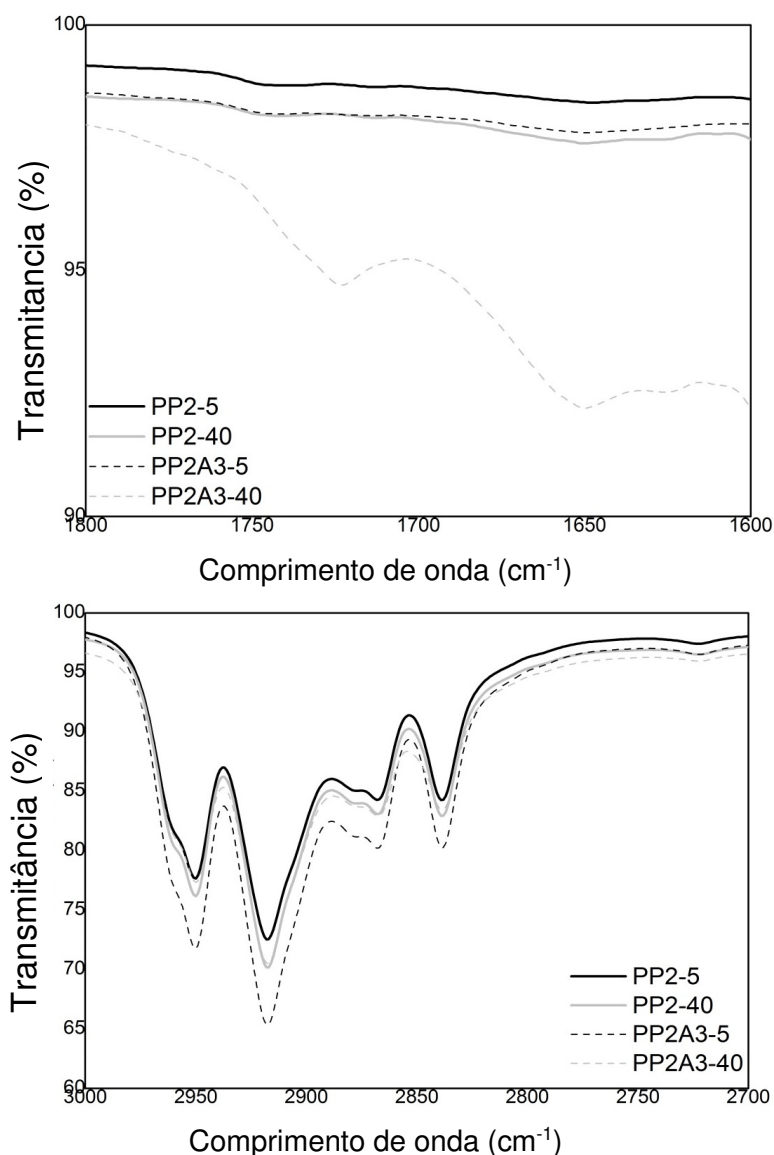
Fonte: a autora.

Para o compósito formado com o sorbitol foi observado que, o aumento do tempo de processamento reduziu a intensidade da banda em 1650 cm^{-1} . O que significa a redução dos grupos carbonilas que podem estar associados ao grau de degradação térmica do polímero.

Foram observados perfis semelhantes entre as bandas do material aditivado com nanopartículas de óxido de zinco funcionalizadas com o polipropileno virgem, como

mostra a figura 15, indicando que a nanocarga estabiliza termicamente o composto processado.

Figura 15 - Espectrometria de infravermelho (FTIR) para polímero puro e para a mistura de polímero e nanopartícula de óxido de zinco, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1} .

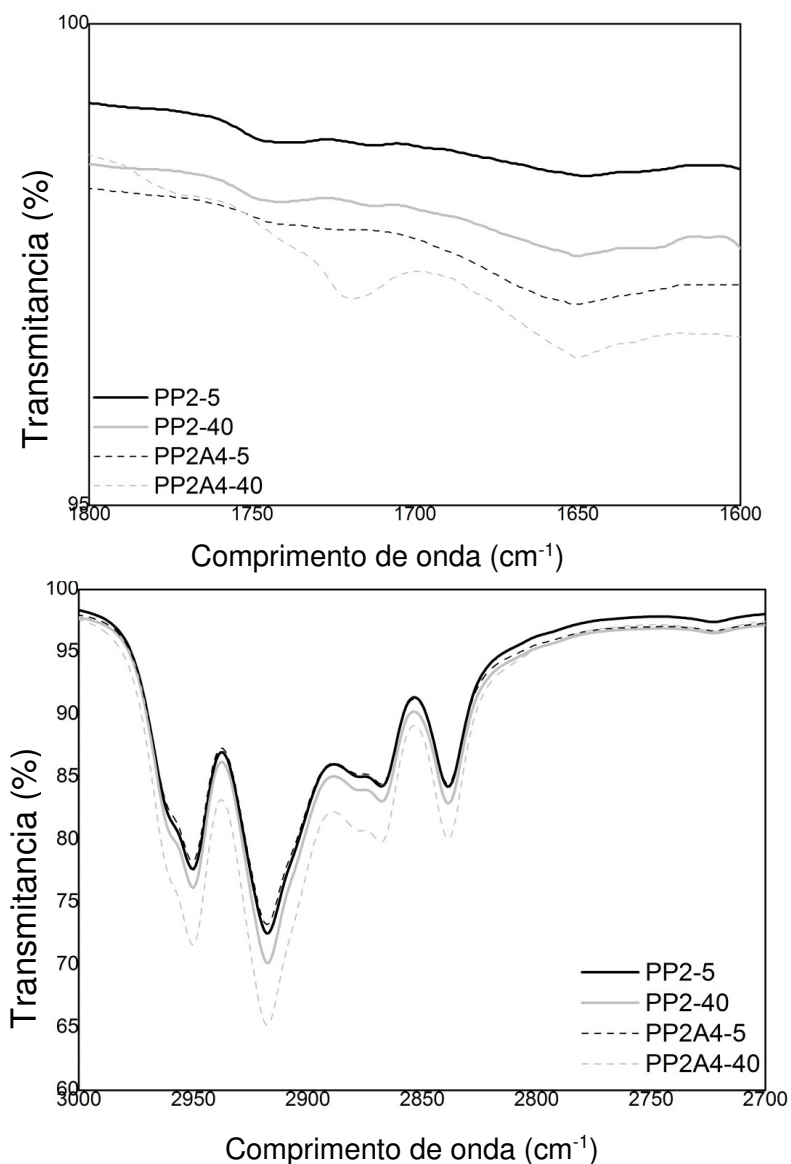


Fonte: a autora.

Contudo para o tempo de processamento de 40 minutos foi observado o aparecimento de uma banda em 1650 cm^{-1} , indicando que o compósito sofreu decomposição térmica, esta decomposição pode ser devida também a degradação da nanocarga ou do próprio polímero.

Na figura 16 foi observado que a presença de ABS reciclado no processamento do material, auxiliou na manutenção da estabilidade térmica, visto que seu comportamento foi similar ao observado para o sorbitol.

Figura 16 - Espectrometria para polímero puro e para a mistura de PP e carcaça de celular, no tempo de 5 e 40min: (a) 1800 a 1600 cm^{-1} e (b) 3000 a 2700 cm^{-1} .



Fonte: a autora.

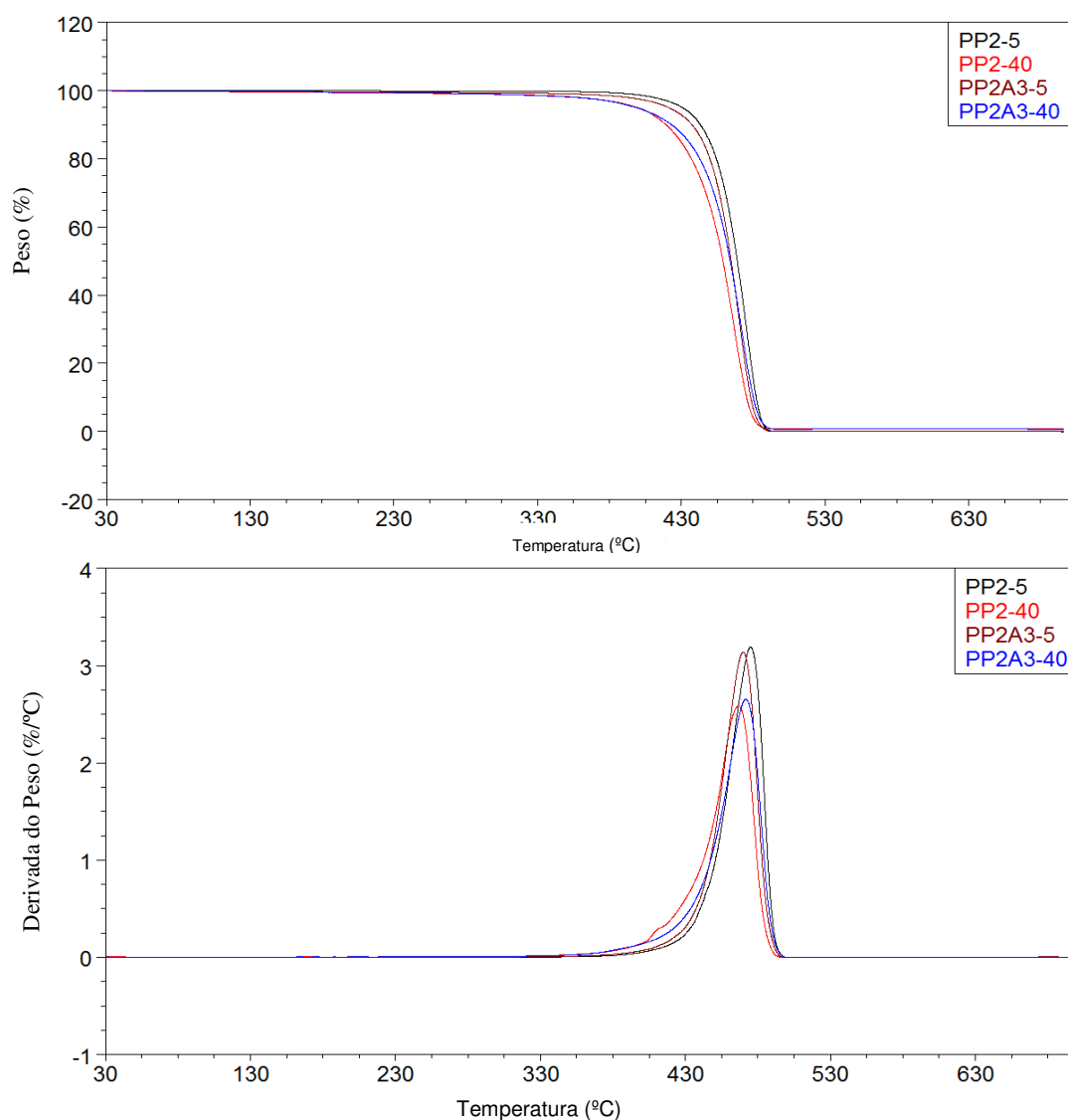
Pelos resultados encontrados nos espectros na região do infravermelho para os aditivos estudados, foi observado semelhança entre seus comportamentos frente ao reproprocessamento no tempo de 40 minutos, exceto para o compósito formado pela nanocarga de óxido de zinco. Para esta carga, para o tempo de 40 minutos foi

observado a formação de uma banda intensa na região de 1.650 cm^{-1} , indicando formação da ligação C=O, que é devida a degradação oxidativa do compósito.

5.4.3 Propriedades térmicas obtidas por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas termogravimétricas obtidas para as misturas podem ser apresentadas na figura 17.

Figura 17 – Perfis de TGA dos polipropilenos puros processados (PP2-5 e PP2-40) e dos polipropilenos misturados ao aditivo A3 (PP2A3-5 e PP2A3-40): (a) Perda de massa em função da temperatura e (b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.



Fonte: a autora.

A análise das curvas térmicas (TGA) dos materiais processados na miniextrusora foi necessária para determinação da variação de massa das amostras em função temperatura, ou seja, com este ensaio é possível avaliar a influência do processo de aditivação na estabilidade térmica dos materiais.

As curvas termogravimétricas do polímero virgem e do compósito PP/Nanocarga em diferentes tempos de processamento apresentaram comportamentos térmicos semelhantes, foi observado em ambos os casos que o aumento do tempo de retenção do polímero na extrusora, reduz a temperatura de decomposição em 10°C para o polímero virgem e em 5°C para o compósito. Não há perda significativa da estabilidade térmica do material após adição do aditivo.

Os resultados das análises das propriedades térmicas das misturas estão descritos na tabela 10 sendo esses resultados ilustrados nas figuras 17 e 18.

Tabela 10 - Propriedades térmicas obtidas por ensaios de DSC e TGA das amostras processadas.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Resíduo (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	Xc (%)
PP2-5	452,92	475,20	0,10	119,97	88,56	163,76	82,98	60,43
PP2-40	441,23	466,75	0,74	120,44	104,40	164,17	91,69	66,77
PP2A1-5	450,00	469,41	0,21	123,25	142,30	164,22	111,3	81,0
PP2A1-40	445,80	470,05	0,72	125,28	129,30	162,14	103,1	75,01
PP2A2-5	450,77	470,99	0,12	118,65	105,00	165,39	86,17	62,75
PP2A2-40	444,80	468,83	0,40	122,62	117,00	163,20	97,71	71,16
PP2A3-5	449,60	469,83	0,18	116,94	117,00	164,98	100,9	73,48
PP2A3-40	446,40	471,80	0,66	122,72	82,18	162,09	66,94	48,75
PP2A4-5	450,48	471,64	0,18	117,47	84,23	164,62	71,73	52,23
PP2A4-40	446,20	472,37	0,21	117,36	132,40	162,96	99,24	72,27

T_{onset} – Temperatura de início de degradação; T_{max} – Temperatura de máxima taxa de degradação

T_c : Temperatura de cristalização (primeiro resfriamento); ΔH_c : Entalpia de cristalização (primeiro resfriamento)

T_m – Temperatura de fusão (primeiro aquecimento); ΔH_m – Entalpia de fusão (primeiro aquecimento)

Xc – Grau de cristalinidade.

Fonte: a autora.

Com relação a temperatura de degradação T_{onset} , as amostras de PP puro processado a 5 (PP2-5) e 40 minutos (PP2-40) apresentaram uma diferença de aproximadamente 9°C, indicando, a princípio, que o aumento do tempo de processamento aumenta a degradação da amostra, e conseqüente reduz a temperatura onset e aumenta as temperaturas de cristalização, fusão e o seu grau de cristalinidade.

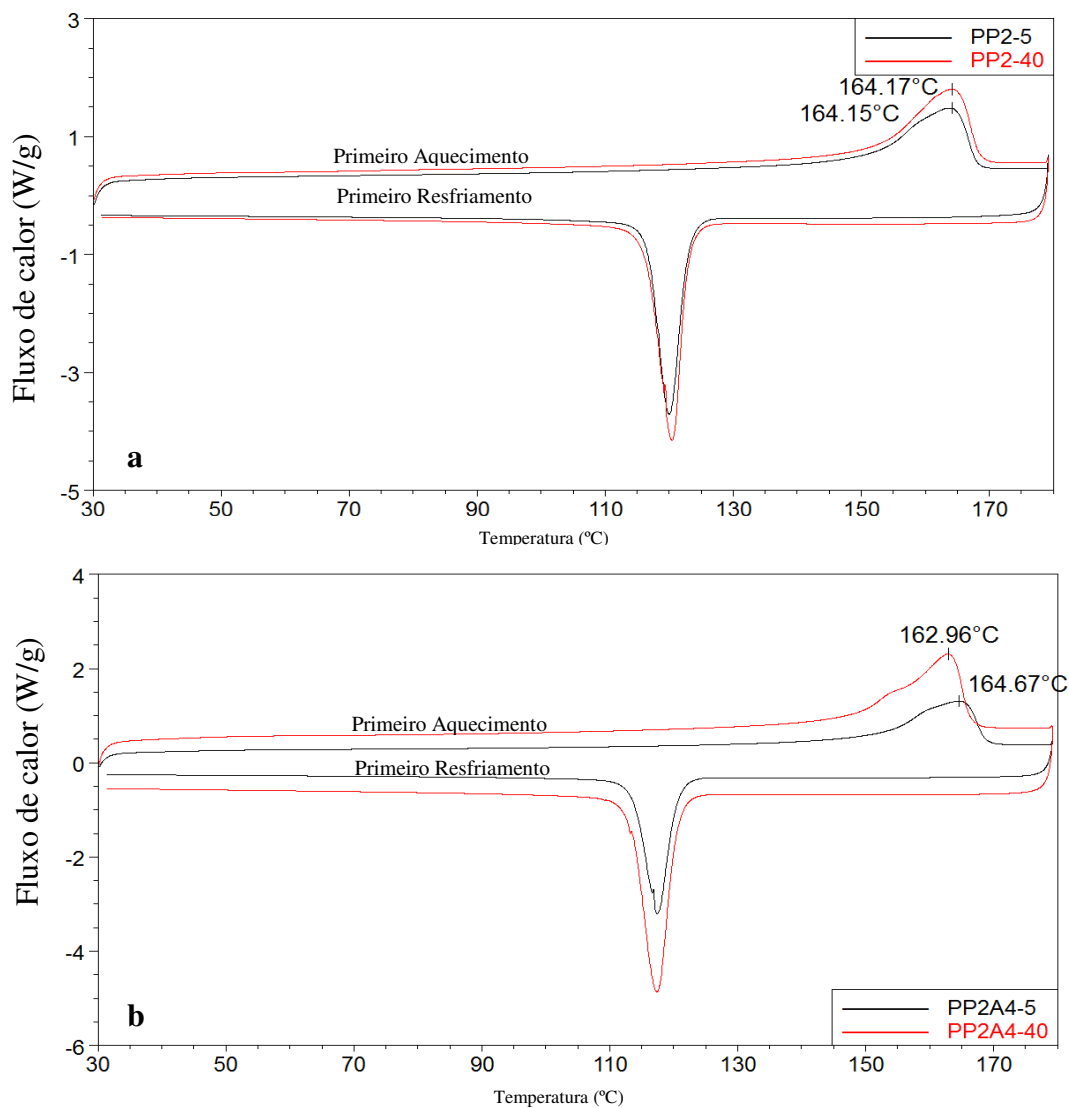
Os compósitos obtidos empregando o benzoato de sódio (PP2A1), sorbitol (PP2A2), nanocarga de óxido de zinco (PP2A3) e carcaça de celular (PP2A4), apresentaram características de comportamento similar, com uma menor diferença de temperatura entre a T_{onset} a 5 e 40 minutos, um aumento na temperatura de cristalização, uma redução na temperatura de fusão e aumento do grau de cristalinidade. Com exceção do compósito com nanocarga de zinco, onde foi observado uma queda significativa no grau de cristalinidade.

Um agente nucleante age aumentando o valor da T_c , uma vez que este induz o aparecimento dos núcleos de cristalização termodinamicamente mais estáveis fazendo com que, a temperatura de cristalização ocorra em valores mais altos (RABELLO, 2011).

A figura 18 mostra as curvas obtidas por DSC do polipropileno puro (figura 18a) e do polipropileno misturado a carcaça de celular, o aditivo A4. Nota-se que o longo tempo de processamento a qual o material puro foi submetido, não induz mudanças significativas nas temperaturas de fusão e cristalização e no grau de cristalinidade (área sob a curva).

Com a presença do aditivo na mistura processada por 40 minutos é observada redução na temperatura de fusão, no entanto, observa-se um significativo aumento na área sob a curva, ou seja, o seu grau de cristalinidade, este resultado indica que foram formados cristais mais volumosos e imperfeitos.

Figura 18 - Perfis de DSC dos polipropilenos no aquecimento e resfriamento: (a) Polipropilenos puros (PP2-5 e PP2-40) e (b) Polipropilenos misturados ao aditivo A4 (PP2A4-5 e PP2A4-40).



Fonte: a autora.

5.5 Avaliação das propriedades dos materiais processados no misturador HAAKE

Após a definição das melhores misturas, foram propostas novas, baseando-se nos novos aditivos, com intuito de comprovar qual apresenta o melhor desempenho.

Considerando que para essa nova etapa de ensaio não foram realizadas as misturas empregando-se as nanopartículas de óxido de zinco. No lugar desse aditivo foram ensaiados os copos descartáveis de polipropileno e poliestireno.

Nessa etapa foram mantidos os mesmos códigos de identificação para os aditivos que foram usados na primeira etapa dos ensaios.

5.5.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica fornece informações importantes sobre as propriedades térmicas desses compostos, podendo-se avaliar uma possível degradação do material ou ainda uma possível perda de massa durante o processo de extrusão.

Na tabela 11 são apresentados os resultados obtidos para cada uma das misturas dos compósitos após passarem pelo misturador, considerando as três concentrações de 0,5 ; 1 e 1,5% em percentuais mássicos e nos quatro tempos de ensaio 5, 10, 15 e 20 min.

Tabela 11 - Resultado da análise termogravimétrica dos compósitos.

Código	Aditivo	Conc (%)	Nº processamentos	TGA		
				Tonset	Tmax	Resíduo(%)
PP	PP	PP	1	456,8	479,3	0,5
2PP	Puro	Puro	2	417,9	439,5	0,8
3PP			3			
4PP			4	415,6	438,2	0,1
3PPA1-05	Benzoato de sódio	0,5	3	455,8	479,9	1,2
4PPA1-05		0,5	4	457,5	481,2	1,2
2PPA1-10		1,0	2	457,9	481,3	2,8
4PPA1-10		1,0	4	455,6	479,5	3
PPA1-15		1,5	1	417,9	453,2	7,4

Tabela 11 - Resultado da análise termogravimétrica dos compósitos.

Código	Aditivo	Conc (%)	Nº processamentos	Tonset	TGA Tmax	Resíduo(%)
4PPA1-15	Sorbitol	1,5	4	454,7	478,6	5,5
3PPA2-10			3	317/461,6	338,6/484,3	0
4PPA4-05		0,5	4	383	421,1	1,4
3PPA4-15	ABS	1,0	3	389,5	437,8	1
4PPA4-10			4	394,9	446,7	5,3
PPA5-10			1	367,2	405,2	1,2
2PPA5-05	PS	0,5	2	414,1	443,4	0,8
3PPA5-05			3	409,7	447	3,2
4PPA5-05			4	417,5	446,2	0,3
PPA5-10			1	405,9	430,4	1
2PPA5-10		1,0	2	411,2	437,3	0,8
3PPA5-10			3	412,9	444,4	1,4
4PPA5-10			4	414,1	446,3	0,2
PPA5-15			1	390,6	421	4,3
2PPA5-15		1,5	2	392,2	423	1,8
3PPA5-15			3	404,7	426,3	2,5
4PPA5-15			4	409,8	436,2	0,2
PPA6-05	PP		1	426,6	449,8	0,2
2PPA6-05		0,5	2	366,4	414,9	1,5
3PPA6-05			3			

Tabela 11 - Resultado da análise termogravimétrica dos compósitos.

Código	Aditivo	Conc (%)	Nº	TGA		
			processamentos	Tonset	Tmax	Resíduo(%)
4PPA6-05			4	381,1	429	0,8
PPA6-10			1	425,6	450	1,3
2PPA6-10		1,0	2	425,4	449	0,3
3PPA6-10			3	425,6	449	0,2
4PPA6-10			4	425,8	449,4	0,4
4PPA6-15		1,5	1	428,2	451,3	0,2
2PPA6-15			2	403,5	443,7	0,1

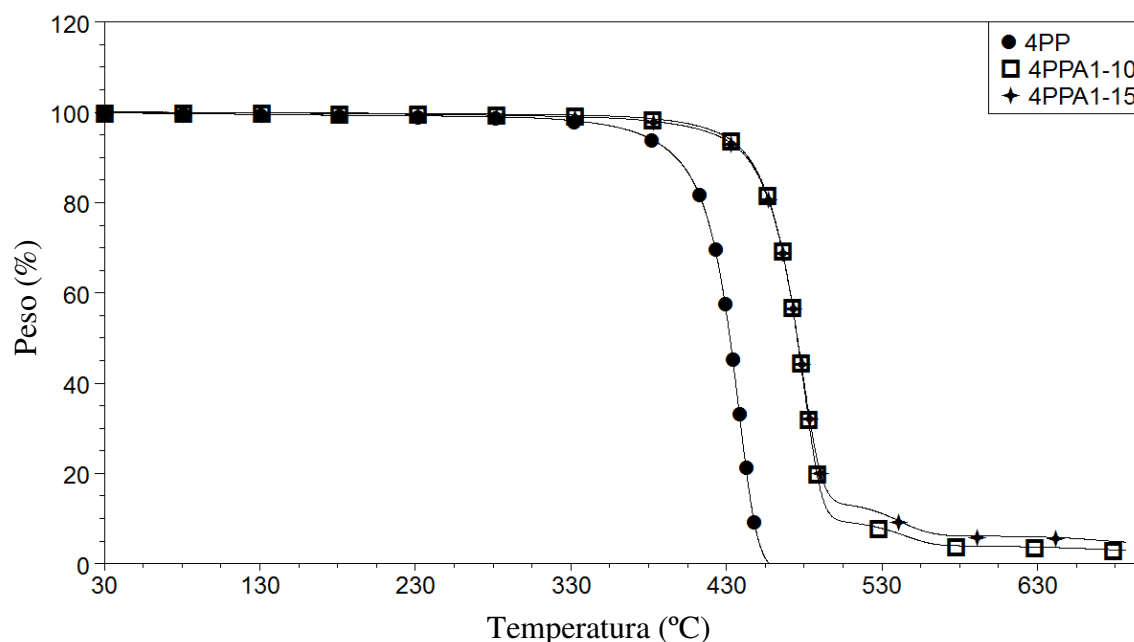
Fonte: a autora.

Os melhores resultados foram observados para o compósito que leva em sua formulação o benzoato de sódio. Este composto já é um aditivo comercial e com eficiência já comprovada para o processamento de PP.

É possível observar que todos os aditivos utilizados melhoram a estabilidade térmica do compósito, destacando o benzoato de sódio, que apresentou essa melhoria para todas as concentrações e tempos de estudo.

A quantidade de resíduo ao final da análise para esse mesmo aditivo também é maior do que os demais aditivos avaliados, este resultado pode estar relacionado a existência do sódio na estrutura da molécula, que ao final do ciclo de aquecimento forma sais e óxidos que levam na sua composição o sódio, como é possível verificar na figura 19.

Figura 19 - Curvas de perda de massa das misturas com 10 e 15 % de benzoato no tempo de 20 minutos, sendo elas 4PPA1-10 e 4PPA1-15



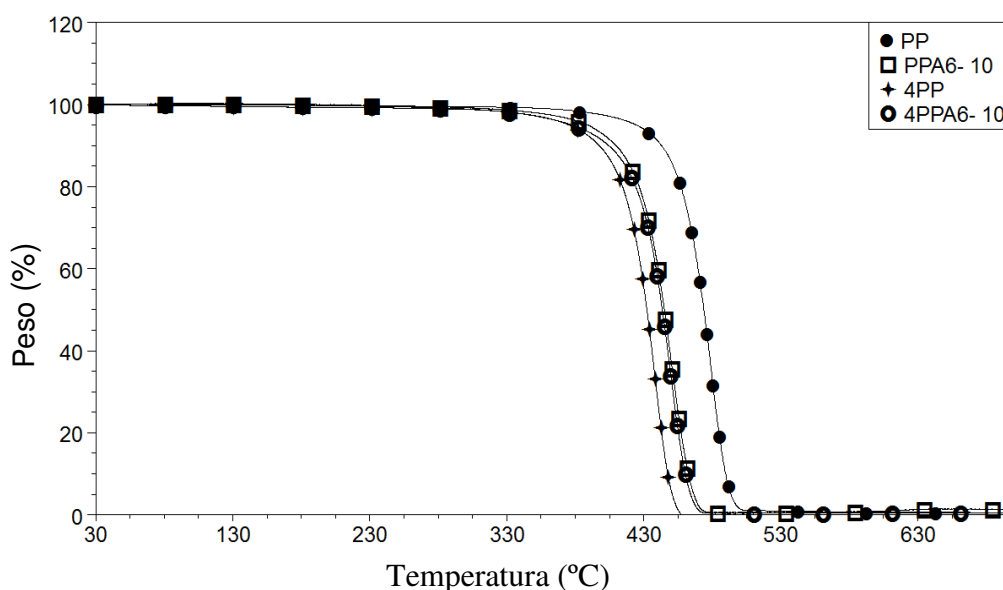
Fonte: a autora.

O polipropileno puro foi usado como referência, facilitando a visualização na melhora da estabilidade térmica associada ao uso destes agente nucleante, visto que, tanto o PP puro quanto o aditivado, são termicamente estáveis na mesma faixa de temperatura até 330 °C, levando a uma tendência de perda de massa bem aproximada. Ao se utilizar o benzoato como agente nucleante, o compósito apresenta uma maior estabilidade térmica. Verifica-se cerca de 50 °C de diferença entre as duas curvas, sendo que o compósito não levou a perda de massa total, gerando um resíduo ao final do ensaio. Não foi observado variações significativas para as amostras identificadas como 4PPA1-10 e 4PPA1-15. O que pode nos levar a pensar que o tempo de reprocessamento ou retenção, nesse caso, foi mais importante que a concentração do aditivo.

Outros aditivos que apresentaram boa compatibilidade com o polipropileno e que melhoraram a estabilidade térmica da blenda formada foram os copos descartáveis de polipropileno e poliestireno. Para estes dois materiais é possível observar que a quantidade de resíduo ao final do ensaio é bem próxima a zero, este resultado já era esperado uma vez que o aditivo utilizado é um polímero e não um sal inorgânico, como no caso do benzoato de sódio.

A utilização dos copos descartáveis de polipropileno melhorou as condições térmicas da mistura, mesmo a princípio se tratando do mesmo material. Como mostra a figura 20 para curvas de perda massa das misturas com 1% de polipropileno no primeiro processamento e reprocessado 3 vezes.

Figura 20 - Curvas de perda de massa do PP puro (PP e 4PP) e da mistura com 10 % de polipropileno(PPA6-10 e 4PPA6-10) nos tempos de 5 e 20 minutos.



Fonte: a autora.

O polipropileno puro foi utilizado como uma referência para este ensaio, a amostra identificada como PP foi processada por 5 minutos, e a identificada como 4PP foi processada no tempo de 20 minutos. É perceptível entre essas duas amostras, que o polímero reprocessado apresenta uma menor estabilidade térmica, cerca de 50 °C abaixo do puro. Este resultado mostra que o polímero puro não apresenta estabilidade térmica para ser reprocessado e para cada ciclo de reprocessamento ele degrada termicamente.

As demais amostras analisadas apresentaram comportamento térmico intermediário ao observado para as amostras PPA6 e 4PPA6. No caso do copo plástico de polipropileno usado como aditivo, o número de processamento não influenciou na estabilidade térmica da mistura, indicando que o material reprocessado 4 vezes, 4PPA6, apresenta o mesmo comportamento térmico do que o polímero processado uma única vez.

No geral foram observados que os melhores resultados são para todos os aditivos no tempo de 20 minutos de processamento, ou para 4 ciclos de reproprocessamento. Foi observado uma tendência na elevação da estabilidade térmica com o aumento do reproprocessamento. Geralmente, o material polimérico perde resistência térmica quando é reproprocessado, no entanto pode ter ocorrido uma distribuição mais homogênea da carga na matriz com o aumento do tempo de processamento, uma vez que as teores de aditivo utilizados foram relativamente altos.

5.5.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Na tabela 12 são apresentados os resultados das análises de DSC para todos os aditivos avaliados neste trabalho.

Tabela 12: Resultado das propriedades térmicas obtidas por ensaios de DSC dos compósitos

Amostra	Carga	Teor (%)	Tempo total de processamento (min)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	X _c (%)
PP2	PP puro	0	5	114,3	83,6	160,7	73,0	52,90
2PP2		0	10	113,8	72,2	161,5	61,0	44,20
3PP2		0	15	114,7	99,8	159,0	89,2	64,64
4PP2		0	20					
PPA1-05	Benzoato de sódio	5	5					
PPA1-10		10		136,0	85,1	164,7	95,6	76,97
PPA1-15		15		137,0	85,7	164,3	87,0	74,17
2PPA1-05	Benzoato de sódio	5	10	134,8	85,8	163,7	82,5	62,93
2PPA1-10		10		136,2	74,0	164,3	74,8	60,23
2PPA1-15		15						
3PPA1-05	Benzoato de sódio	5	15	135,8	80,1	162,1	85,1	64,91
3PPA1-10		10						
3PPA1-15		15						
4PPA1-05	Benzoato de sódio	5	20					
4PPA1-10		10						
4PPA1-15		15		137,5	86,7	162,8	93,8	79,97
PPA2-05	Sorbitol	5	5	113,6	72,7	160,5	69,4	52,94
PPA2-10		10		117,8	89,8	161,2	80,5	64,81
PPA2-15		15						
2PPA2-05	Sorbitol	5	10	118,2	83,7	161,5	68,6	52,33
2PPA2-10		10		119,0	92,5	161,3	83,9	67,55
2PPA2-15		15		120,3	82,8	161,9	73,6	62,75
3PPA2-05		5						

Tabela 12: Resultado das propriedades térmicas obtidas por ensaios de DSC dos compósitos

Amostra	Carga	Teor (%)	Tempo total de processamento (min)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	X _c (%)
3PPA2-10	Sorbitol	10	15	117,9	104,7	161,0	87,8	70,69
3PPA2-15		15		119,5	85,0	161,6	73,5	62,66
4PPA2-05		5						
4PPA2-10	Sorbitol	10	20	116,8	60,0	160,6	51,4	41,38
4PPA2-15		15		117,5	83,4	159,9	79,5	67,77
ABS puro	ABS	-	5	116,4	109,1	158,2	96,0	
PPA4-05		5						
PPA4-10		10						
PPA4-15	ABS	15	10					
2PPA4-05		5		117,9	106,9	163,0	96,6	73,68
2PPA4-10		10						
2PPA4-15	ABS	15	15	116,8	112,1	161,5	96,9	82,61
3PPA4-05		5		116,6	139,1	161,2	97,3	74,22
3PPA4-10		10						
3PPA4-15	ABS	15	20					
4PPA4-05		5		116,3	102,4	157,8	86,3	65,83
4PPA4-10		10						
4PPA4-15		15		116,1	88,0	157,8	83,9	71,53

Fonte: a autora.

Após a análise dos resultados apresentados na tabela 12, constatou-se que os compósitos ou blendas obtidos em qualquer faixa de concentração e processados por um tempo de 20 minutos, forneceram novamente os melhores resultados em relação aos valores de T_c, que tenderam a diminuir, apesar do maior número de reproprocessamentos. Assim pode-se concluir que os aditivos foram eficientes na melhoria da estabilidade térmica do polipropileno.

De todos os aditivos avaliados, somente o benzoato de sódio afetou significativamente o valor da temperatura de cristalização do PP. A temperatura de cristalização para os compósitos com benzoato de sódio como aditivo aumentou aproximadamente 20 °C em relação ao PP puro, pré-requisito necessário para que o aditivo seja classificado como um agente nucleante.

Dos aditivos testados o benzoato de sódio e o ABS foram os únicos que aumentaram o grau de cristalinidade do material processado. O aumento do grau de cristalinidade deve afetar as propriedades mecânicas do produto processado. Geralmente um aumento do grau de cristalinidade aumenta a resistência a tração do material.

Todas as misturas obtidas no tempo de 20 minutos seguiram para a produção dos corpos de prova para realização dos ensaios de tração e DMA para avaliação da resistência mecânica das misturas.

5.5.3 Propriedades mecânica das misturas

5.5.3.1 Tração

Após a análise dos resultados de TGA e DSC, e produção dos corpos de prova, foram realizados os ensaios de tração para os melhores aditivos, que tiveram um tempo de processamento de 20 minutos, sendo que este tempo foi determinado anteriormente com os melhores resultados.

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma D638-02a, seguindo os padrões estabelecidos pela norma. Todos os corpos de prova foram confeccionados via prensagem e molde, sendo produzidos de 6 a 12 corpos de prova por mistura, levando em consideração que deve-se ter como base ao menos 5 corpos de prova como método de comparação, como apresentado nas figuras de 21 a 25.

Figura 21 - Corpos de prova de polipropileno puro (4PP2) para ensaios de tração.



Fonte: a autora.

Figura 22 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e benzoato de sódio para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA1-05, b) 4PPA1-10 e c) 4PPA1-15.



Fonte: a autora.

Figura 23 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e ABS para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA4-05, b) 4PPA4-10 e c) 4PPA4-15.



Fonte: a autora.

Figura 24 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e poliestireno para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA5-05, b) 4PPA5-10 e c) 4PPA5-15.



Fonte: a autora.

Figura 25 - Corpos de prova da mistura de polipropileno e polipropileno para ensaios de tração, sendo: a) 4PPA6-05, b) 4PPA6-10 e c) 4PPA6-15.



Fonte: a autora.

Na pesquisa de Nagasawa (2005), os resultados dos ensaios de tração mostram o máximo de 2 a 6% de deformação para o polipropileno, os resultados apresentados na tabela 13 estão dentro desta faixa, com o aumento da concentração a tendência é que a deformação diminua pois a inclusão de uma segunda fase na matriz polimérica diminui o volume livre e consequentemente a capacidade do material se deformar.

Foi observado também que o processo de aditivação elevou significativamente os valores do módulo elástico, no entanto os valores de desvio padrão também são bastante elevados, mas é um indicativo do aumento da rigidez para as misturas dos compósitos e blendas.

Na tabela 13 são apresentados os dados das médias e desvio padrão para todas as tensões de ruptura, deformação e módulo de Young para todas as misturas, com estes valores é possível a identificar quais misturas tendem ao comportamento do polipropileno puro, ou se os resultados encontrados são melhores.

Ao se analisar os resultados de tensão na ruptura observa-se que apenas nas misturas com PP reciclado e PS a 5 e 10% os valores são superiores ao do PP puro, isto mostra que em geral foram obtidos materiais mais rígidos mas em alguns casos poucos resistentes a tração.

Tabela 13 - Média e desvio padrão da tensão, deformação e módulo de Young para todas as misturas.

Código	Aditivo	Concentração	Tensão na Ruptura MPa	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Young MPa
4PP	PP puro	-	22,60 ± 1,68	3,80 ± 0,79	1305,03 ± 175,18
4PPA1-05	Benzoato de sódio	5%	16,33 ± 0,93	4,16 ± 0,13	2225 ± 525,37
4PPA1-10		10%	18,66 ± 2,21	0,95 ± 0,10	2707,2 ± 440,45
4PPA1-15		15%	16,66 ± 1,05	0,86 ± 0,13	2975,36 ± 330,2
4PPA4-05	ABS	5%	22,42 ± 3,28	2,03 ± 0,36	1915,8 ± 176,89
4PPA4-10		10%	20,12 ± 4,72	1,50 ± 0,49	2210,5 ± 622,8
4PPA4-15		15%	19,15 ± 3,78	1,53 ± 0,31	2094,27 ± 323,69
4PPA5-05	PS	5%	24,05 ± 1,13	1,25 ± 0,04	2517,98 ± 369,9
4PPA5-10		10%	23,71 ± 2,02	1,13 ± 0,13	2689 ± 510,7
4PPA5-15		15%	17,94 ± 4,97	0,93 ± 0,21	2201,2 ± 519,5
4PPA6-05	PP	5%	24,63 ± 2,55	1,33 ± 0,03	2647,15 ± 531,19
4PPA6-10		10%	21,8 ± 2,22	1,06 ± 0,09	2654,59 ± 610,8
4PPA6-15		15%	22,04 ± 3,95	1,15 ± 0,24	2642,59 ± 279,8

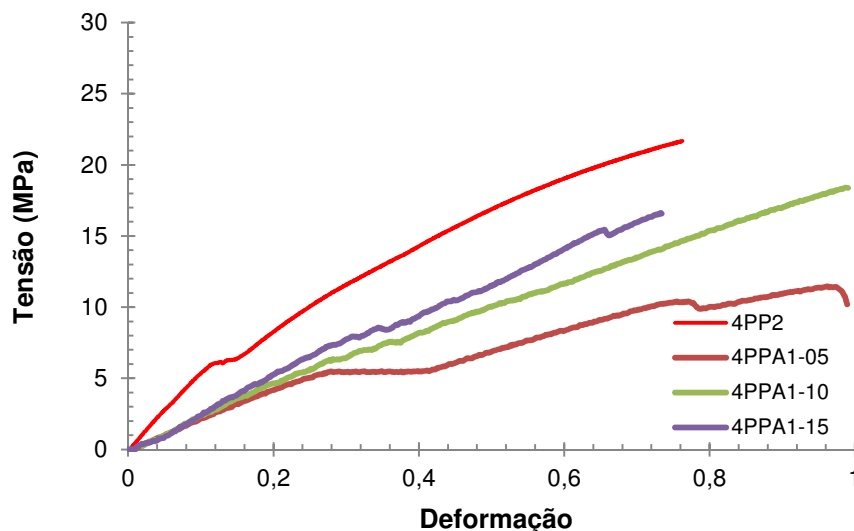
Fonte: a autora.

As figuras 26 - 29 apresentam gráficos com as médias para cada mistura, onde a curva que se aproximava mais da média para cada uma das concentrações foi colocada em um único gráfico, junto a curva do polipropileno puro, sendo este de referência.

Dessa forma é possível observar a tendência do comportamento das curvas com o valor apresentado pela relação tensão – deformação ao do polímero puro. É possível observar que o material puro apresenta curvas características de transição da fase elástica, passando para a fase plástica indo até o ponto de ruptura, o que também pode ser observado para todas as curvas para todas as misturas.

A mistura de PP com benzoato (4PPA1) apresentou um grande afastamento entre as curvas, como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e benzoato de sódio. Sendo considerado o tempo de 20 minutos e os teores de 5% (4PPA1-05), 10% (4PPA1-10) e 15% (4PPA1-15), frente ao polipropileno puro (4PP2).

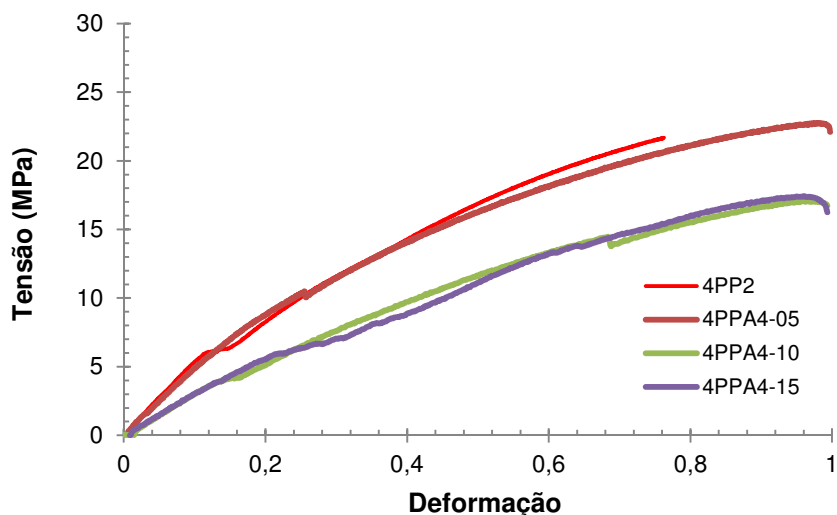


Fonte: a autora.

Na figura 27 são apresentados as curvas de tensão de PP e ABS por deformação, estas indicam que o aumento da concentração não significou uma melhoria na estabilidade mecânica desse material. Esse fator pode ser explicado pelo fato da carga não ter dispersado corretamente na matriz, esta constatação foi observada visualmente.

A fase elástica existe em todos os corpos de prova ensaiados, e a existência de trepidações na curva pode ser explicado pela presença da carga não dispersa que pode ter gerado pontos de instabilidade no ensaio.

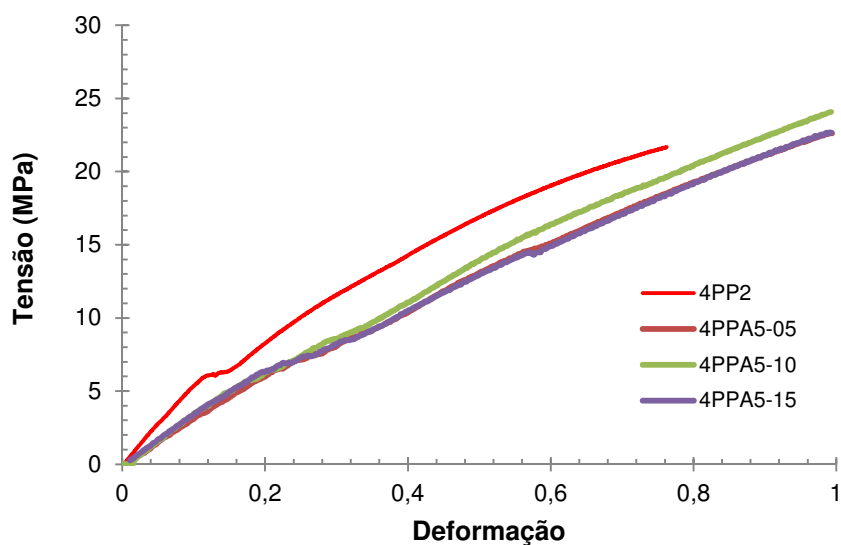
Figura 27 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e ABS. Sendo considerado o tempo de 20 minutos e os teores de 5% (4PPA4-05), 10% (4PPA4-10) e 15% (4PPA4-15), frente ao polipropileno puro (4PP2).



Fonte: a autora.

A mistura de PP e PS reciclado (figura 28) apresentou valores distintos da média e alto valor do desvio padrão, mas observa-se uma aproximação das curvas a curva do polímero puro, o que pode ser justificado pela tabela 13.

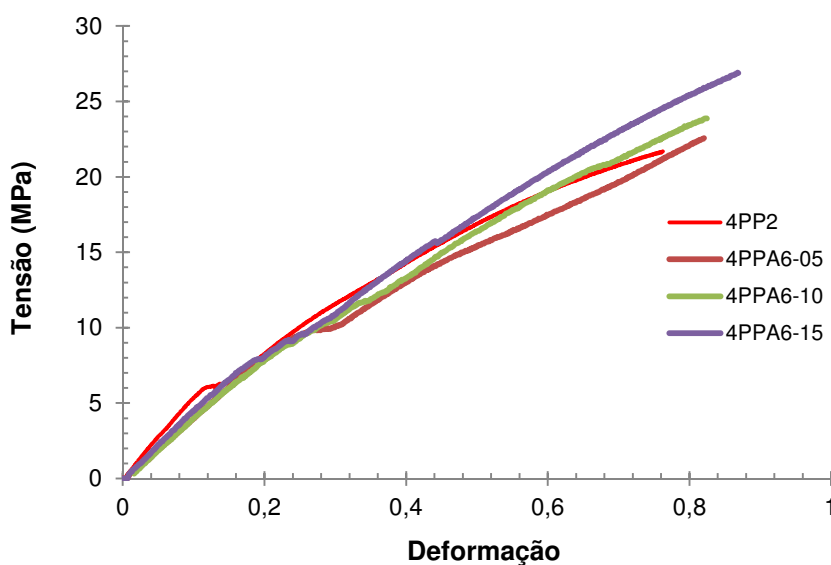
Figura 28 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e poliestireno. Sendo considerado o tempo de 20 minutos e os teores de 5% (4PPA5-05), 10% (4PPA5-10) e 15% (4PPA5-15), frente ao polipropileno puro (4PP2).



Fonte: a autora.

O aumento da concentração de copos descartáveis de polipropileno ao polipropileno virgem não agregou melhorias significativas nas curvas do gráfico de tensão por deformação, descritos na figura 29. Mesmo para o teor de 15% do aditivo, não houve aumento na relação tensão-deformação, assim como no tempo que esse material suportou a deformação até se romper. O gráfico tendeu a se manter parecido com as curvas fornecidas para o material puro, mas observa-se a tendência a formação da fase plástica, mas não foi caracterizada a existência dela.

Figura 29 - Curva das médias para todos os teores da mistura de polipropileno e polipropileno. Sendo considerado o tempo de 20 minutos e os teores de 5% (4PPA6-05), 10% (4PPA6-10) e 15% (4PPA6-15), frente ao polipropileno puro (4PP2).



Fonte: a autora.

De forma geral, as curvas da mistura de PP com copos descartáveis de polipropileno (Figura 29) foram as que apresentaram uma maior aproximação da média, sendo possível observar, uma sobreposição das curvas. Em contrapartida, as misturas de PP e benzoato (Figura 26) apresentarão os menores desvios, mas, há um maior afastamento entre as curvas. As misturas de PP e ABS (Figura 27) e PP e PS (Figura 28), não apresentarão valores mínimos nem máximos de desvio padrão e média, ficando suas curvas aproximadas a curva fornecida para o polímero puro.

É possível perceber para todos os corpos de prova a quase inexistência da fase plástica e predominância da fase elástica que representa uma característica dos materiais viscoelásticos.

Os corpos de prova que apresentarão menos ou quase nenhuma vibração nas curvas garantiram uma maior estabilidade térmica do material.

Outro ponto importante observado de forma geral dos resultados dos ensaios de tração, foi o fato de muitas vezes a tensão de ruptura ser menor que a tensão máxima que o material pode suportar.

De uma forma geral o que descreve as propriedades elásticas e plásticas do material está fortemente ligada a sua microestrutura. Fato esse que está ligado ao tipo de material que é utilizado como carga. Dessa forma as melhorias ou não presentes nos compósitos pode ser justificada pela dispersão correta da carga na matriz (POELT, 2010).

5.5.3.2 Ensaios de DMA

A Tabela 14 apresenta os valores obtidos pelo ensaio dinâmico mecânico (DMA). Foram avaliados os parâmetros: (a) o módulo de armazenamento (E'), (b) o módulo de perda (E''), (c) a temperatura de transição vítrea (T_g), determinada a partir do pico máximo da curva do fator de perda ($\tan\delta$), que é a relação E''/E' .

Este ensaio consiste em se aplicar uma deformação mecânica oscilatória, senoidal e de baixa amplitude, a um material sólido, medindo-se a tensão resultante, sob uma taxa de temperatura controlada (CASSU e Felisberti, 2005).

Tabela 14 - Módulo elástico e plástico das misturas e suas respectivas Tgs e tandelta.

Código	Aditivo	Conc (%)	TGA			
			E' (25 °C)	E'' (25 °C)	Tg' Tan δ (°C)	Tanδ _{Max}
4PP	PP puro	-	1213	62	9,07	0,06689
4PPA1-05	Benzoato de sódio		512	26,5	8,12	0,02674
4PPA1-10			1253	36,2	0,34	0,02883
4PPA1-15			897	37,2	0,48	0,04252
4PPA4-05			1564	72,5	6,59	0,06375
4PPA4-10	ABS		1593	96,8	6,53	0,08355
4PPA4-15			499	24,0	3,92	0,06268
4PPA5-05			1219	39,0	1,41	0,03280
4PPA5-10	PS		1253	36,2	0,78	0,02917
4PPA5-15			895	37,4	0,48	0,04252
4PPA6-05	PP		634	30,2	6,66	0,05453
4PPA6-10			768	53,8	0,77	0,07356
4PPA6-15			1625	61,0	6,85	0,04231

Fonte: a autora.

Uma das formas de se medir a resistência mecânica por análise de DMA é pelo módulo de armazenamento (E') que é a quantidade de energia mecânica que o material é capaz de armazenar, na forma de energia potencial ou elástica, indicando a rigidez do material. O módulo de perda (E'') quantifica a capacidade de relaxação das cadeias poliméricas. Analisando os resultados contidos na tabela é possível observar que a compatibilidade influencia diretamente na elevação ou decréscimo do módulo de armazenamento (E'), a mistura do PP com o ABS e PS em teores mássicos acima de 10% ocasiona queda no valor de E' enquanto que para o PP reciclado o módulo sofre significativa elevação indicando que a miscibilidade da mistura origina materiais mais resistentes mecanicamente. Ou seja as misturas com as mesmas constituições químicas favoreceram o aumento da resistência mecânica.

Quanto ao módulo de perda os maiores valores foram observadas para as misturas aditivadas com o ABS e o PP reciclado, o que já era esperado pois estes dois aditivos constituem materiais com maiores graus de liberdade frente ao poliestireno e o benzoato de sódio, isto é, a mistura da matriz polimérica com materiais mais flexíveis facilita o processo de relaxação molecular. Um fato interessante é que a curva de

variação da temperatura em função de E'' geralmente apresenta um pico que corresponde à situação na qual ocorre a máxima dissipação de energia mecânica e pode ser associada a mudança do estado vítreo para o elástico e, em função disto, alguns autores utilizam esta curva para a obtenção da T_g .

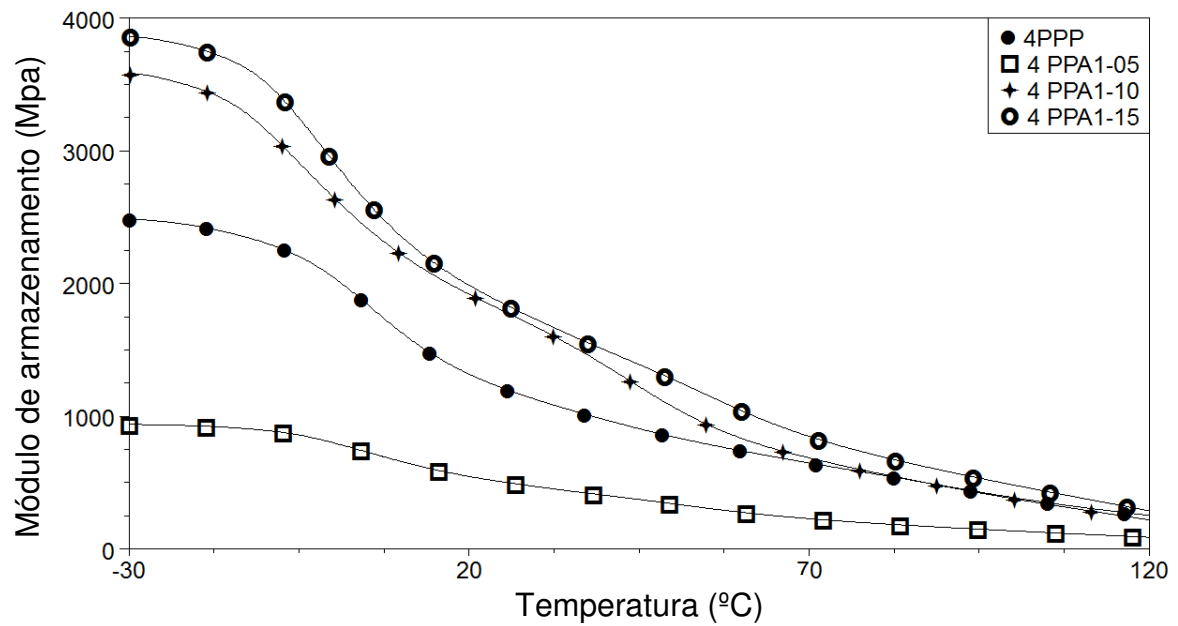
Em relação aos valores de T_g , exceto para as misturas com PP reciclado, a tendência é de queda com o aumento do teor de aditivo, indicando que embora se esteja aumentando a resistência mecânica em alguns casos a dispersão das cargas na matriz não é homogênea permitindo o aumento do volume livre. Além da não homogeneidade na dispersão a incompatibilidade química entre as fases pode indicar que as interações entre a cadeia polimérica e as cargas se tornaram mais fracas, pois nenhuma mistura obteve T_g maior do que o PP puro.

A $\tan \delta$ ou fator de amortecimento confere um balanço entre a fase viscosa e elástica da estrutura do polímero fornecendo uma estimativa da flexibilidade das cadeias diante de uma solicitação mecânica, a $\tan \delta$ máxima é obtida através do valor de $\tan \delta$ na T_g (CASSU; FELISBERTI, 2005).

Observando os resultados de $\tan \delta$ máxima, pode-se observar que a aditivação da matriz de polipropileno com benzoato de sódio nas três concentrações de estudo e a mistura com PS apresentaram os maiores decréscimos, ou seja a substituição de parte da matriz com propriedades viscoelásticas por materiais inorgânicos e no caso do poliestireno rígido e imiscível ocasionou em uma alta dissipação de energia elástica.

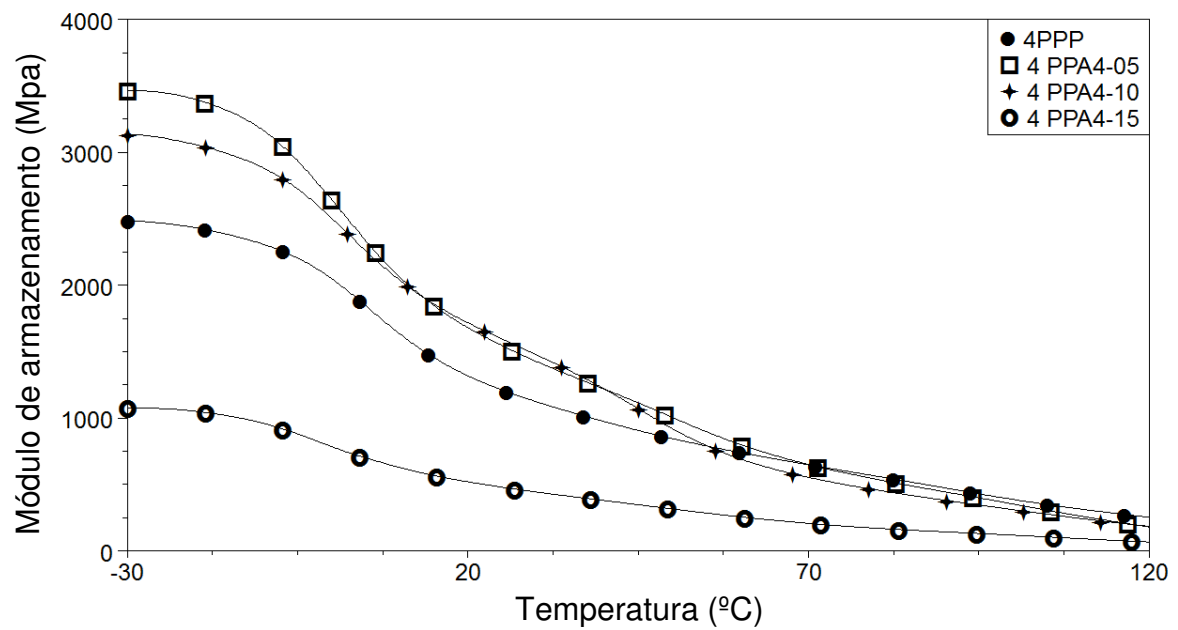
As figuras 30 - 33 apresentam as curvas de E' das diferentes misturas nas três concentrações de estudo.

Figura 30 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio.



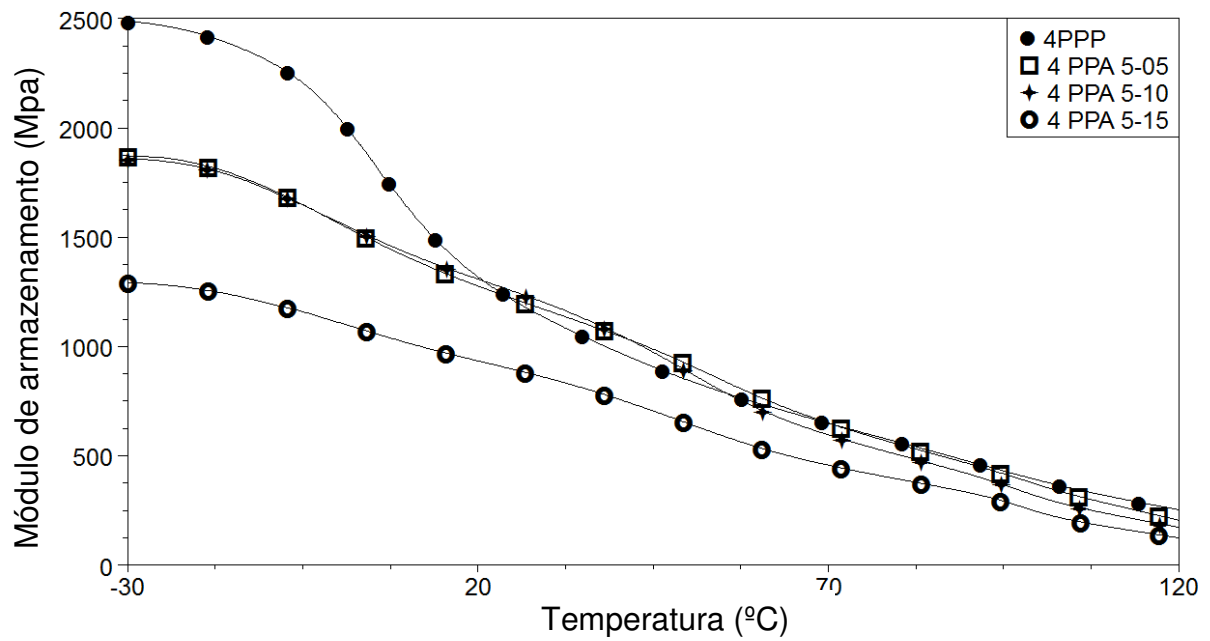
Fonte: a autora.

Figura 31 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e ABS.



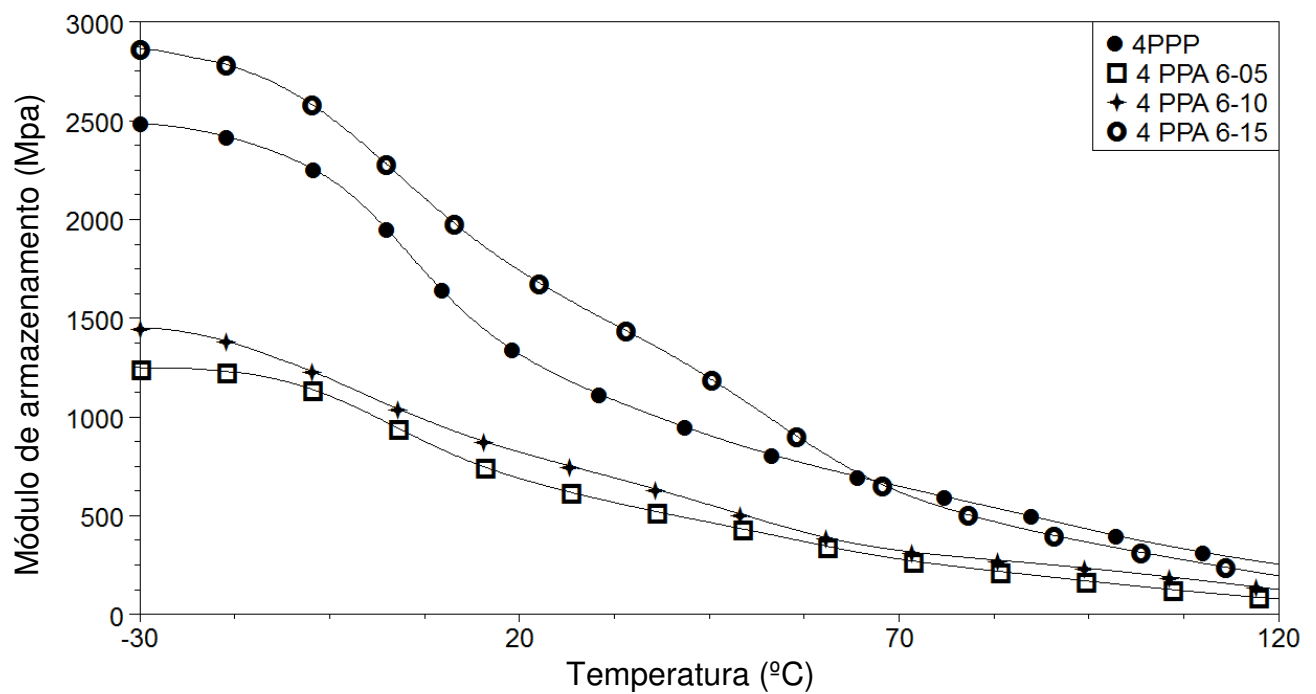
Fonte: a autora.

Figura 32 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e poliestireno.



Fonte: a autora.

Figura 33 - Curvas de E' para a mistura de polipropileno e polipropileno.



Fonte: a autora.

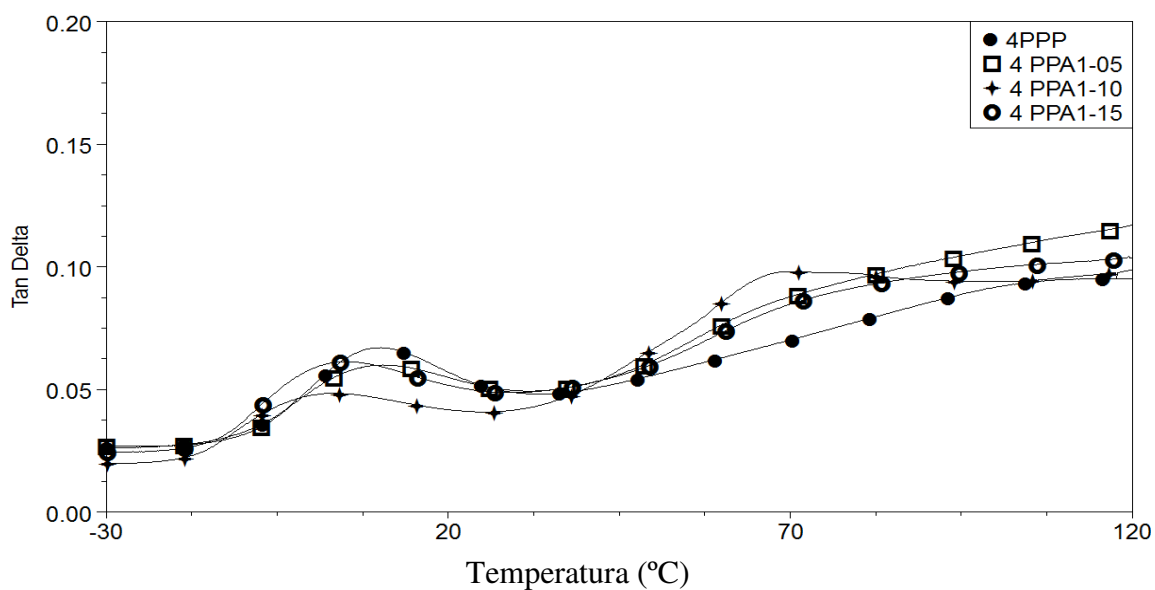
Os perfis das curvas de E' em função da temperatura para todas as amostras retratam um alto valor de E' no início do ensaio e uma queda com o aumento da temperatura, esse decréscimo é esperado, visto a tendência a deformação plástica.

No caso da mistura da matriz com benzoato de sódio (figura 30) pode-se observar que teores de aditivo acima de 10% tendem a aumentar os valores de E' , quando comparado ao polímero puro, indicando que, nessas concentrações temos um material mais resistente mecanicamente. Já a adição do ABS (figura 31) resultou também na elevação dos valores do modulo de armazenamento, frente ao polímero puro, exceto na concentração de 15% a qual provocou a queda de E' . O que indica que a adesão conseguida em baixas concentrações não é mantida, o que pode ser explicado com base na heterogeneidade da mistura, tal fenômeno também ocorre para a blenda PP/PS (Figura 32) confirmando a imiscibilidade desta mistura.

Em consonância com os comentários mencionados anteriormente foi observado que a mistura da matriz de PP virgem com 15% de PP reciclado (Figura 33) resultou em um valor de E' significativamente maior frente as outras duas concentrações, uma vez que a mistura é totalmente miscível mesmo o aditivo sendo proveniente de material pós consumo a compatibilidade química permitiu este aumento da resistência mecânica.

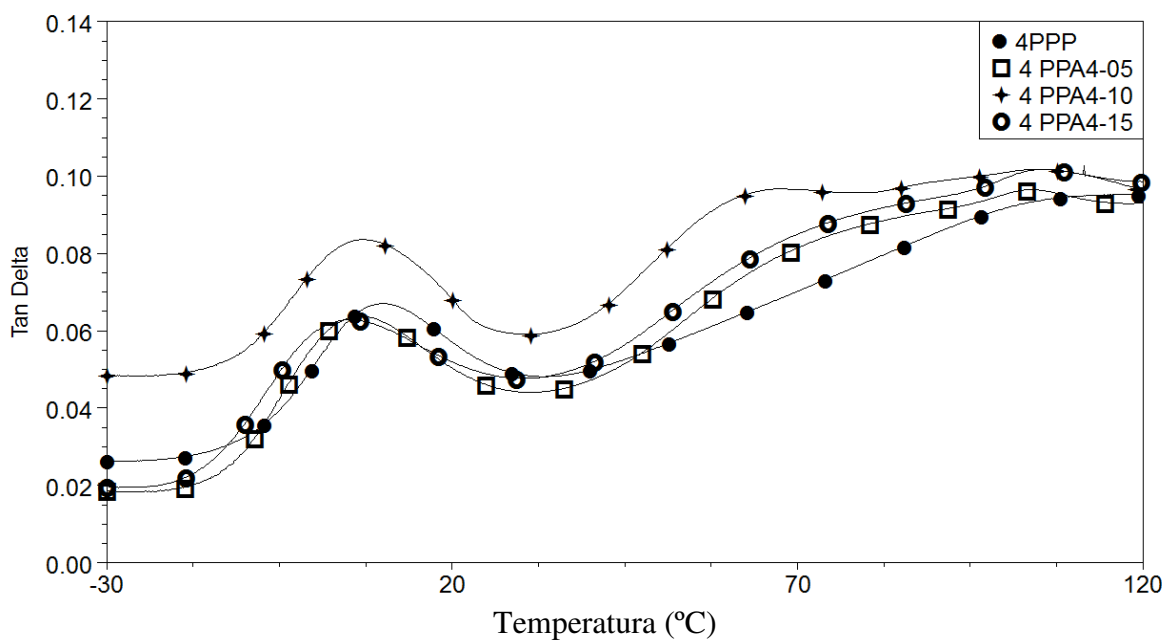
As figuras 34 - 37 apresentam o comportamento da $\tan\delta$ em função do aumento do teor dos aditivos nas diferentes misturas.

Figura 34 - Curvas de comportamento da $\tan \delta$ em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio.



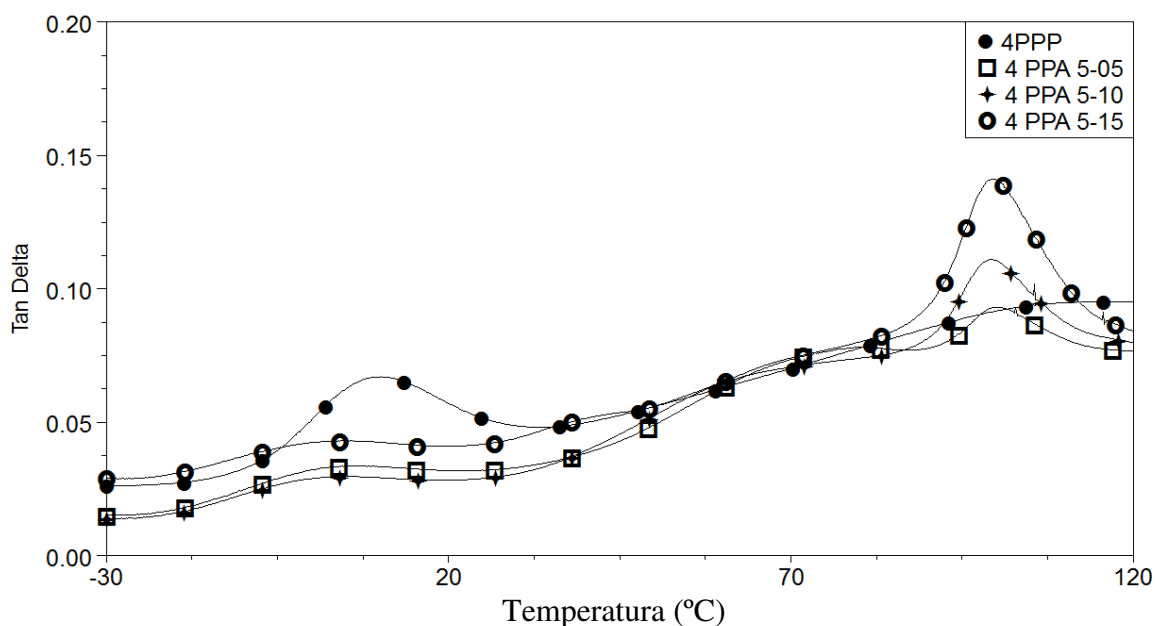
Fonte: a autora.

Figura 35 - Curvas de comportamento da $\tan \delta$ em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e ABS.



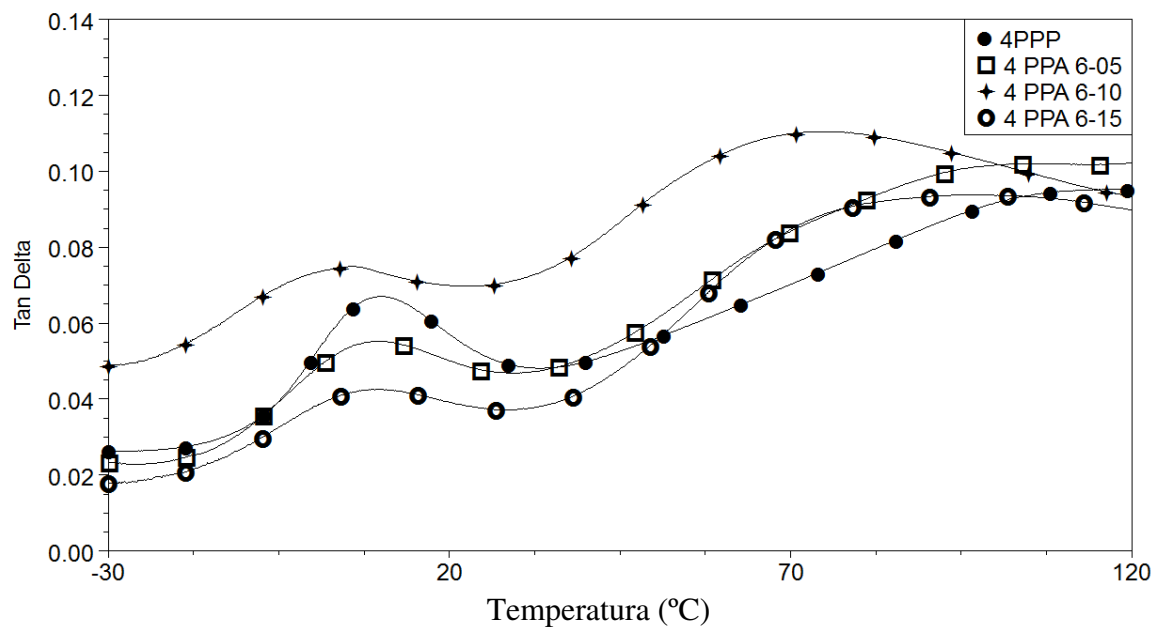
Fonte: a autora.

Figura 36 - Curvas de comportamento da $\tan \delta$ em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e poliestireno.



Fonte: a autora.

Figura 37 - Curvas de comportamento da $\tan \delta$ em função do teor de aditivos para a mistura de polipropileno e polipropileno.



Fonte: a autora.

A $\tan \delta$ ou fator de amortecimento confere um balanço entre a fase viscosa e elástica da estrutura do polímero fornecendo uma estimativa da flexibilidade das cadeias

diante de uma solicitação mecânica. Para as misturas com benzoato de sódio (figura 34), as curvas de $\tan\delta$ na faixa de temperatura de 0 a 25°C possuem formas semelhantes com um nítido deslocamento do pico referente à T_g .

As mesmas observações em relação a morfologia das curvas são observadas nas outras misturas (figura 34 a 37) exceto na mistura com PS (Figura 36) onde a introdução de um segunda fase tende ao “achatamento” do pico o que já era esperado pois a T_g do poliestireno é significativamente maior que a do PP.

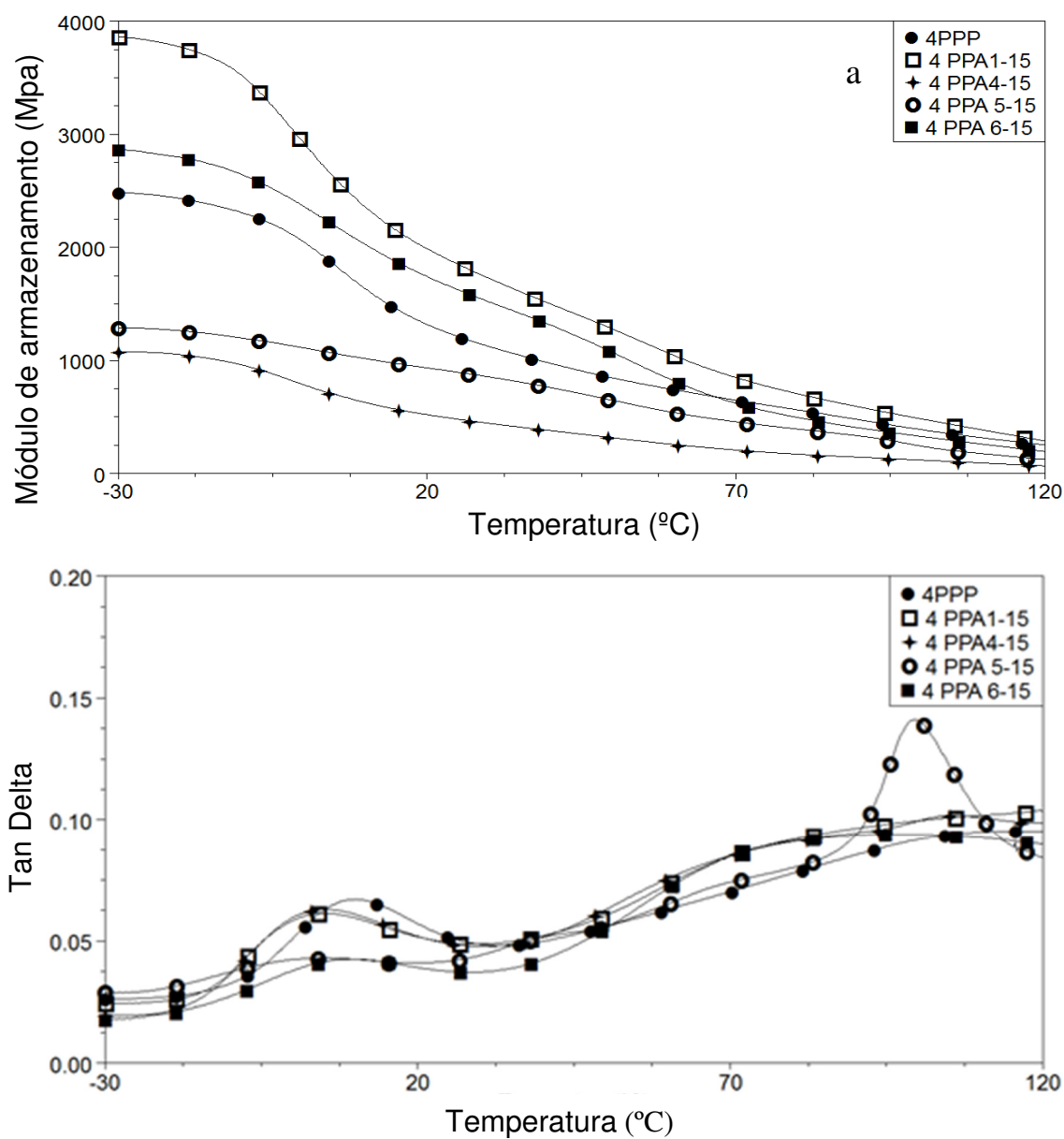
Importante salientar que embora os perfis das curvas de $\tan\delta$ sejam similares, os valores de máximos são distintos em alguns casos, indicando a obtenção de materiais com cadeias mais flexíveis.

As análises dinâmico-mecânicas são sensíveis aos movimentos moleculares, sendo capazes de detectar além de movimentos significativos como a T_g , onde há um abrupto aumento da mobilidade molecular, mas também movimentos mais singelos como as relaxações provenientes de transições secundárias

A figura 38 apresenta o módulo de armazenamento e os perfis de E' para todas as misturas em estudo contendo 15% de aditivo e também para o PP puro.

Na figura 38, para todas as misturas são observadas inflexões por volta de 90°C que, provavelmente é relativa a T_g do poliestireno, no entanto nas outras amostras também são observadas inflexões acima da T_g da matriz sugerindo a ocorrência de transições secundárias relativas a relaxações moleculares movimentos internos das cadeias e grupos laterais.

Figura 38 - Perfis de E' para o PP puro e todas as misturas em estudo na concentração de 15%.



Fonte: a autora.

Os aditivos benzoato de sódio e o PP reciclado conferiram a mistura um maior módulo de armazenamento, ao contrário o ABS e o poliestireno em grandes concentrações tenderam a reduzir os valores de E' confirmando que a compatibilidade química é fator essencial para a obtenção de materiais aditivados mais resistentes.

6 CONCLUSÃO

O benzoato de sódio e o sorbitol, são agentes nucleantes comerciais mais amplamente utilizados, estudados por apresentarem um custo acessível. Por estes motivos eles foram usados neste trabalho como aditivos de referência.

Nesta trabalho foram estudados quatro novos tipos aditivos com o intuito de se avaliar o seu desempenho como agente nucleante, sendo a saber a nanopartículas de óxido de zinco funcionalizada, a carcaça de celular(ABS), os copos descartáveis de poliestireno e de polipropileno.

Na primeira etapa do projeto os resultados encontrados para o comportamento reológico das misturas apresentaram importantes informações em relação a queda da viscosidade e consequentemente o torque. Podemos dizer, que os aditivos tiveram uma ação lubrificante que ocasionou de uma forma geral na queda da viscosidade da mistura. A redução da viscosidade favorece o processamento das amostras, garantindo o escoamento e preservação dos equipamentos. O aumento da viscosidade dificulta o processamento e aumenta o torque da extrusora. Partindo dessa premissa, os resultados apresentados pelos aditivos nanopartícula de óxido de zinco funcionalizada e a carcaça de telefone celular (ABS) são similares aos apresentados pelos aditivos comerciais, ou seja, reduziram a viscosidade e o torque. Sendo que, de uma maneira geral o melhor resultado encontrado foi para a carcaça de celular, que é constituída majoritariamente pelo ABS.

Durante o processo de extrusão, a nanocarga de óxido de zinco decompôs devido a temperatura de processamento do polipropileno ter sido de 220 °C. Pela análise da curva termogravimétrica, Figura 8, página 53, observa-se que o início do processo de degradação da nanocarga é a de 180,4 °C. As imagens de MEV por elétrons retroespalhado corrobora com estes resultados, indicando a exudação das nanocargas para a superfície do compósito.

Pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho, foi observado semelhança no comportamento das misturas frente ao reproprocessamento no tempo de 40 minutos, exceto para o compósito formado pela nanocarga de óxido de zinco. Para esta carga,

para o tempo de 40 minutos foi observado a formação de uma banda intensa na região de 1.650 cm^{-1} , indicando formação da ligação $\text{C}=\text{O}$, que, a princípio, pode ser associada a degradação do aditivo ou do compósito formado.

Os dados do comportamento e estabilidade térmica dos compósitos indicam que é possível processar os compósitos a uma temperatura de $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, nesta temperatura é possível processar as nanocargas de óxido de zinco funcionalizadas sem que ocorra a sua degradação.

Foi possível observar que alguns aditivos apresentaram ótimos resultados em relação as suas propriedades térmicas, como as blendas formadas pelo benzoato, ABS e as misturas de PP com PP e PS reciclado. Em contrapartida, alguns resultados encontrados para os ensaios mecânicos de algumas misturas apresentaram excelentes resultados em relação a estabilidade térmica, não foram satisfatórios, principalmente se o objetivo do projeto era o de atender a indústria automobilística, para isso esperava-se uma resistência mecânica melhor. Acredita-se que para o ABS, que apresentou bons resultados em relação a estabilidade térmica, resultado bem próximos ao apresentado pelo Sorbitol, não dispersou de forma adequada a matriz polimérica, o que resultou em resultados não satisfatórios para o ensaio de tração.

Os resultados encontrados para os ensaios de TG e DSC, após o processamento dos compósitos e blendas, para a segunda etapa do trabalho, mostraram que de uma maneira geral para todas as amostras analisadas nenhuma delas apresentou T_g maior que a apresentada pelo polímero puro, sendo que os menores resultados, próximos de zero, foram apresentados para o Benzoato, PS e PP reciclados na concentração de 10%, e para o Benzoato e PS na concentração de 15% melhorando a estabilidade térmica da matriz.

O ensaio de tração forneceu informações importantes em relação a resistência mecânica por meio do valor obtido para a tensão de ruptura do material puro ($22,60 \pm 1,68$) MPa que, quando comparado aos outros materiais aditivados, suportou por um tempo maior a deformação. A redução da tensão na ruptura nos leva acreditar na formação de materiais mais resistentes a tração. A presença do benzoato não melhorou a estabilidade mecânica do material, pois para todos os valores houve uma

redução da tensão de ruptura, a 5% ($16,33 \pm 0,93$) MPa a 10% ($18,66 \pm 2,21$) MPa e a 15% ($16,66 \pm 1,05$ MPa), e para todos os teores um aumento do módulo de Young. Já o ABS apresentou curvas de tensão deformação próximas a apresentada pelo material puro e os melhores resultados foram para o teor de 5% ($22,42 \pm 3,28$) MPa, bem próximo ao apresentado ao material puro. Ao se comparar aos resultados apresentados pelos copos descartáveis de PS e PP, o poliestireno não apresentou melhorias significativas, mas o polipropileno manteve as características apresentadas pelo polímero puro, levando ao material a apresentar uma boa estabilidade mecânica.

Em relação a deformação na ruptura, foi encontrado para polipropileno puro um valor de ($3,80 \pm 0,79$)%, este valor está em concordância com o apresentado na literatura, o máximo de deformação deve estar de 2 a 6%. Dessa forma, é interessante que a presença do aditivo não altere significativamente este valor, pois a inclusão de uma segunda fase na matriz polimérica diminui o volume livre e consequentemente a capacidade do material se deformar. Esse fato pode ser observado para todas as misturas e teores que apresentaram valores entre ($0,86 \pm 0,13$)% a ($2,03 \pm 0,36$)%. Com exceção da mistura formada com 5% benzoato de sódio que aumentou esse valor para ($4,16 \pm 0,13$)%. Ao se analisar os resultados de tensão na ruptura observa-se que apenas nas misturas com PP reciclado e PS a 5 e 10% os valores são superiores ao do PP puro, isto mostra que em geral foram obtidos materiais mais rígidos mas em alguns casos poucos resistentes a tração.

Os resultados encontrados para o ensaio de DMTA, técnica usada para definição das características dinâmico – mecânica dos compósitos e blendas obtidos, indicaram que o benzoato de sódio e o ABS foram os melhores aditivos por aumentarem o valor da tg, e por consequência a temperatura de trabalho do material, e o módulo elástico da mistura, respectivamente.

Pelo o valor do módulo de armazenamento (E') medido, que é a quantidade de energia mecânica que o material é capaz de armazenar na forma de energia potencial ou elástica, indica a rigidez do material, foi possível observar que a compatibilidade da mistura influencia diretamente na elevação ou decréscimo dos valores deste módulo. O PP puro apresentou o E' 1213, já para o benzoato de sódio nos teores de 5 e 15%

foram observados valores abaixo dos apresentados pelo polímero puro, 512 e 897, respectivamente. Para a mistura do PP com o ABS(499) e PS (895) em teores mássicos de 15% ocasiona queda no valor de E' enquanto que para o PP reciclado o módulo sofre significativa elevação (1625) indicando que a miscibilidade da mistura origina materiais mais resistentes mecanicamente. Ou seja as misturas com as mesmas constituições químicas favoreceram o aumento da resistência mecânica.

Como já era esperado por se tratar de um aditivo comercial, o benzoato de sódio melhora significativamente a estabilidade térmica e mecânica do material. Porém se tratando dos três novos compostos foi observado que o ABS melhorou significativamente a estabilidade térmica do material, ao passo que o PP e PS reciclados melhoraram a rigidez do material.

Após a análise de todos os ensaios realizados é possível verificar que o reprocessamento por até quatro vezes para todas as amostras analisadas, não afetou significativamente a perda de qualidade do material. Houve melhorias significativas na estabilidade térmica das misturas, além de um melhor desempenho mecânico frente ao apresentado pelo polímero puro, em condições de processamento e reprocessamento.

7 TRABALHOS FUTUROS

Considerando todas as possibilidades de ensaios e estudos que a engenharia de materiais oferece, e que podem ser feitos em busca do melhor aditivo e adequação de todos os materiais estudados a extrapolação dos resultados apresentados pelos materiais reciclados devem ser levados em consideração.

Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura garantirá uma análise microscópica da interação entre os aditivos.

Reprocessar por mais vezes, com o objetivo de confirmar os resultados.

Comparação dos parâmetros utilizados pela indústria automobilística, atentando para que os resultados apresentados pelos materiais reciclados sejam suficientes para serem empregados na indústria.

Constatar industrialmente a viabilidade de utilização dos aditivos como matéria prima para produção de peças a nível comercial.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMAADED, M. **Influence of additives on recycled polymer blends**. Composite Systems Innovation Centre, Department of Mechanical Engineering, The University of Sheffield, Sheffield, UK. p. 811-821. Budapest, Hungary 2013.

ASTM D4101-94 Standard specification for propylene plastic injection and extrusion materials.

ASTM D638-02a Standard test method for tensile properties of plastics.

AZEREDO, A. **Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de propileno**. 2010. 127p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AWANG, M. ; ISMAIL, H. ; HAZIZAN, M. **Processing and properties of polypropylene-latex modified waste tyre dust blends (PP/WTD_{ML})**. Polymer Testing. Universiti Sains Malaysia, Malaysia. July, 2008. p. 93-99.

BATTISTELLE, R. **Caracterização física e mecânica de um compósito de polipropileno reciclado e farinha de madeira sem aditivos**. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. p. 7-15. São Paulo, 2014.

BHATTACHARYAA, D. ; BEPARIB, B. **Feasibility study of recycled polypropylene through multi response optimization of injection moulding parameters using grey relational analysis**. Department of Production Engineering, Haldia Institute of Technology, Haldia, India, 2014.

CÁCERES, C. ; CANEVAROLO, S. **Degradação do Polipropileno durante a Extrusão e a Geração de Compostos Orgânicos Voláteis**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 1, p. 79-84, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Paulo, 2009.

CALLISTER JÚNIOR, W. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 3.ed. New York: Wiley & Sons, Inc., 1994.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2007.

CASSU, S.; FELISBERTTI, M. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. Química Nova, Vol. 28, No. 2, 255-263.

ELLOUMI, A. **Thermomechanical Properties of Virgin and Recycled Polypropylene Impact Copolymer/CaCO₃ Nanocomposites**. Universite Europe Bretagne. Polymer Engeneering and Science. France, 2010.

FERREIRA, C. **Obtenção de superfície superhidrofóbica de PS e EPS com nanopartículas de ZnO modificado**. Tese de defesa de mestrado. Defesa em 29 de abril de 2016. Departamento de Engenharia de Materiais Cefet Mg. Belo Horizonte, 2016.

GABRIEL, A. **Reciclagem de Carcaças de Monitores: Propriedades Mecânicas e Morfológicas**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, UFRGS. P. 823-831. Rio Grande do Sul, 2014.

GUEDES, B.; FIKAUSKAS, M. **O plástico**. São Paulo: Érica Editora, 1987. p. 360.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos**. São Paulo: Artliber Editora, 2008. p. 308.

IMAMURA, R. **Análise comparativa de fadiga mecânica em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila**. Programa de pós graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.

LUIJSTERBURG, B. **Fast cooling of (non)-nucleated virgin and recycled poly(propylenes): Effect of processing conditions on structural and mechanical properties**. Laboratory of Polymer Materials, Department of Chemical Engineering

and Chemistry, Eindhoven University of Technology. Eindhoven, The Netherlands. Thermochemica Acta, Elsevier. p. 94-102. The Netherlands, 2014.

MARTIN, R. **Adição e estudo do efeito de agentes nucleantes na cristalização de polipropileno blendado com borracha EPR**. Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos (DEMBio), Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2013.

NAGASAWA, S. ; FUJIMORI, A. ; MASUKO, T. ; IGUCHI, M. **Crystallisation of polypropylene containing nucleators**. Polymer, p. 5241-5250. Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamataga University, Yonezawa, Japan, 2005.

OLIVEIRA, A. **Caracterização mecânica e reológica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva**. 2006. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Católica do Paraná, Curitiba.

PADAKI, M. ; ISLOOR, A. ; FERNANDES, J ; PRABHU, K. **New polypropylene supported chitosan NF-membrane for desalination application**. Desalination. National Institute of Technology-karnataka, India. Sep., 2011. p. 419-423.

PAOLI, M. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão on-line (revisada), 2008. Disponível em:< <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polímeros.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2015.

PIZZITOLA, I. **Propriedades Mecânicas e Comportamento a Emissões de Voláteis de Compósitos de Polipropileno/Fibras Curtas de Sílica**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, USP. Polímeros vol; 21, nº3, p. 223-228. São Paulo, 2011.

POELT, P. ; ZANKEL, A. ; GAHLEITER, M. ; INGOLIC, E. ; GREIN, C. **Tensile tests in the environmental scanning electron microscope (ESEM) – Part I:**

Polypropilene homopolymers. Polymer, p. 3203 – 3212. Institute for Eletron Microscopy, Graz University of Technology, Steyrerg. Graz, Austria, 2010.

PUKANSZKY, B. **Relation of Crystalline Structure and Mechanical Properties of Nucleated Polypropylene.** Journal of Vinyl & Additive Technology. Vol. 3, No. 1. Mar., 1997.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2011. p. 240.

RABELLO, M. ; PAOLI, M. **Aditivação de termoplásticos.** São Paulo: Artliber Editora, 2013. p. 357.

ROSÁRIO, F. **Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado.** Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar Tecnologia em Polímeros, FATEC. Polímeros, vol: 21, nº2, p. 90-97. São Paulo, 2011.

SANTOS, P. **Avaliação do efeito pró-oxidante no PP, em blendas com PHB.** Polímeros [online]. 2013, v.23, n.3, p. 432-439. Epub June 07, 2013. ISSN 0104-1428.

SILVANO, J. ; CANEVAROLO S. **Estudo da degradação de misturas de polipropileno/argila organofílica durante o reprocesso na extrusão.** Anais do 11º Congresso brasileiro de Polímeros. São Paulo, 2011.

SPINACE, M. **Recycled Polypropylene Reinforced with Curaua Fibers by Extrusion.** Laboratório de Polímeros e Reciclagem, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. www.interscience.wiley.com. São Paulo, 2008.

TALL, S. **Recycling of Mixed Plastic Waste – Is separation Worthwhile.** Vetenskap Och Konst. Department of Polymer Technology. Royal Institute of Technology. Stockholm, 2000.

WANG, K. ; BAHLOULI, N. ; ADDIEGO, F. ; AHZI, S. ; RÉMOND, Y ; RUCH, D. ; MULLER, R. **Effects of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites.** Polymer Degradation and Stability. University of

Strasbourg, França. Apr., 2013. p. 1275-1286. Disponível em: www.elsevier.com/locate/polydegstab. Acesso em: 30 mar 2015.

WASILKOSKI, C. **Comportamento mecânico dos materiais polímeros**. Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

XU, X. **Influence of morphology evolution on the mechanical properties of beta nucleated isotatic polypropylene in presence of polypropylene random copolymer**. College of Polymer and Engeneering, China. Polymer testing, Elsevier. www.elsevier.com/locate/polytest. p. 13-19. China, 2016.

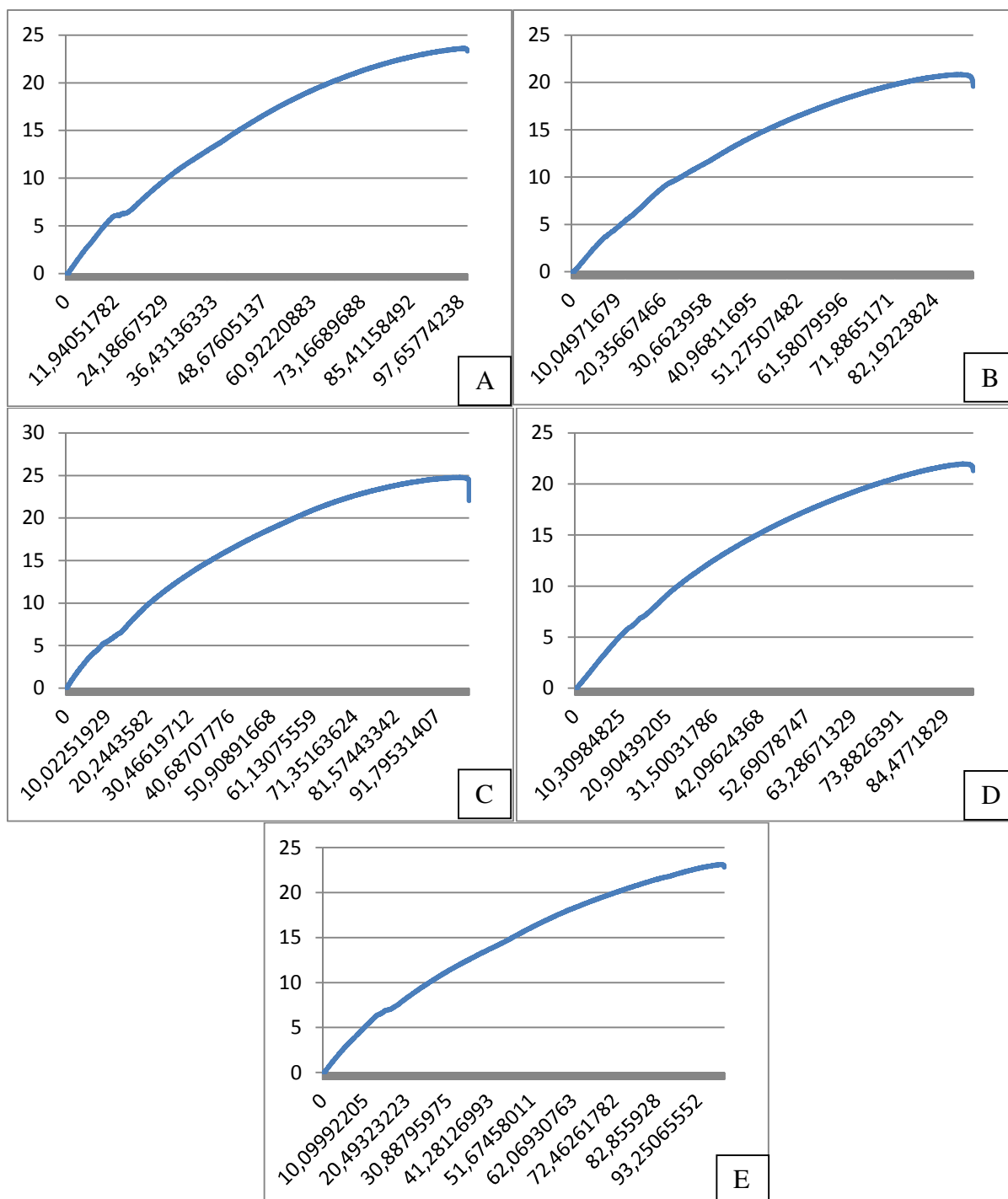
<http://www.tudosobreplasticos.com/polimerizacao/feito.asp>. Acesso em 14 maio de 2015.

<http://www.copobras.com.br/pt/fatos-e-mitos/materia-prima-embalagens-descartaveis>. Acesso em 22/02/2017.

9 APÊNDICE A – Resultados dos ensaios de tração para todas as amostras e corpos de prova

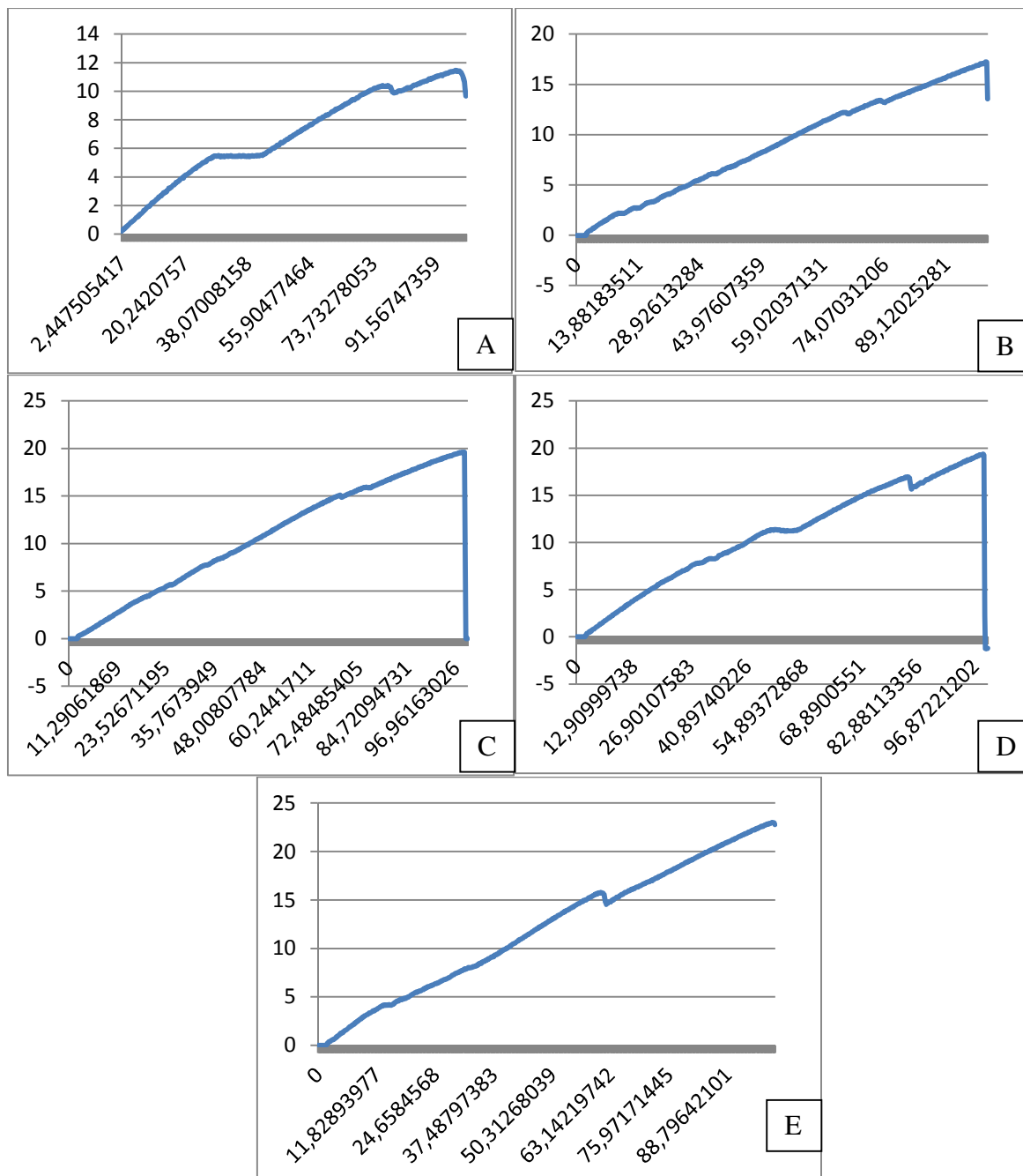
• Polipropileno Puro

Figura 1: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para o polipropileno puro identificados nos corpos de prova: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 e e) 5.



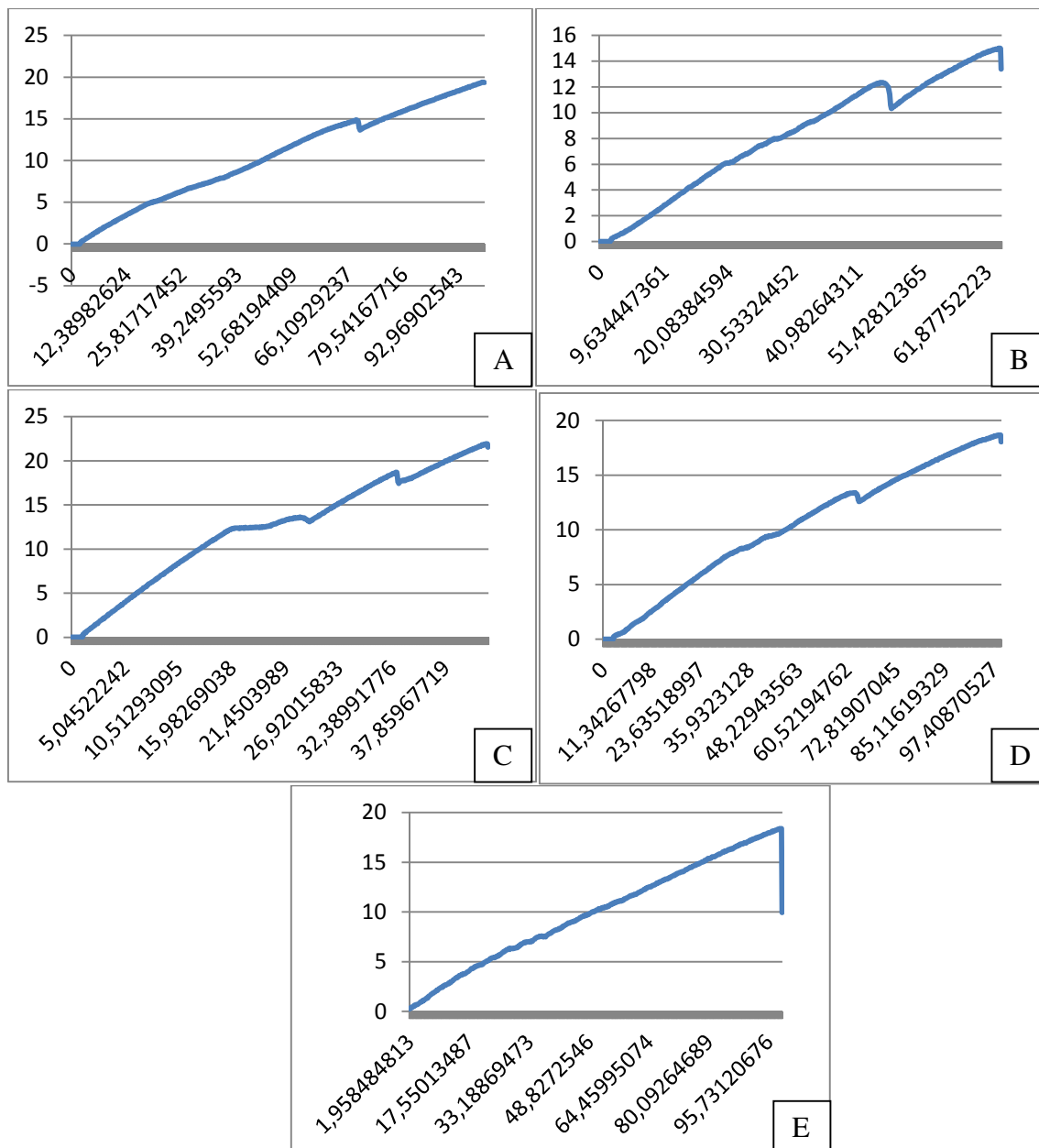
- **Benzoato: 4PPA1-05**

Figura 2: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio na concentração de 0,05% identificados pelos corpos de prova: a) 2, b) 3, c) 4, d) 6 e e) 7.



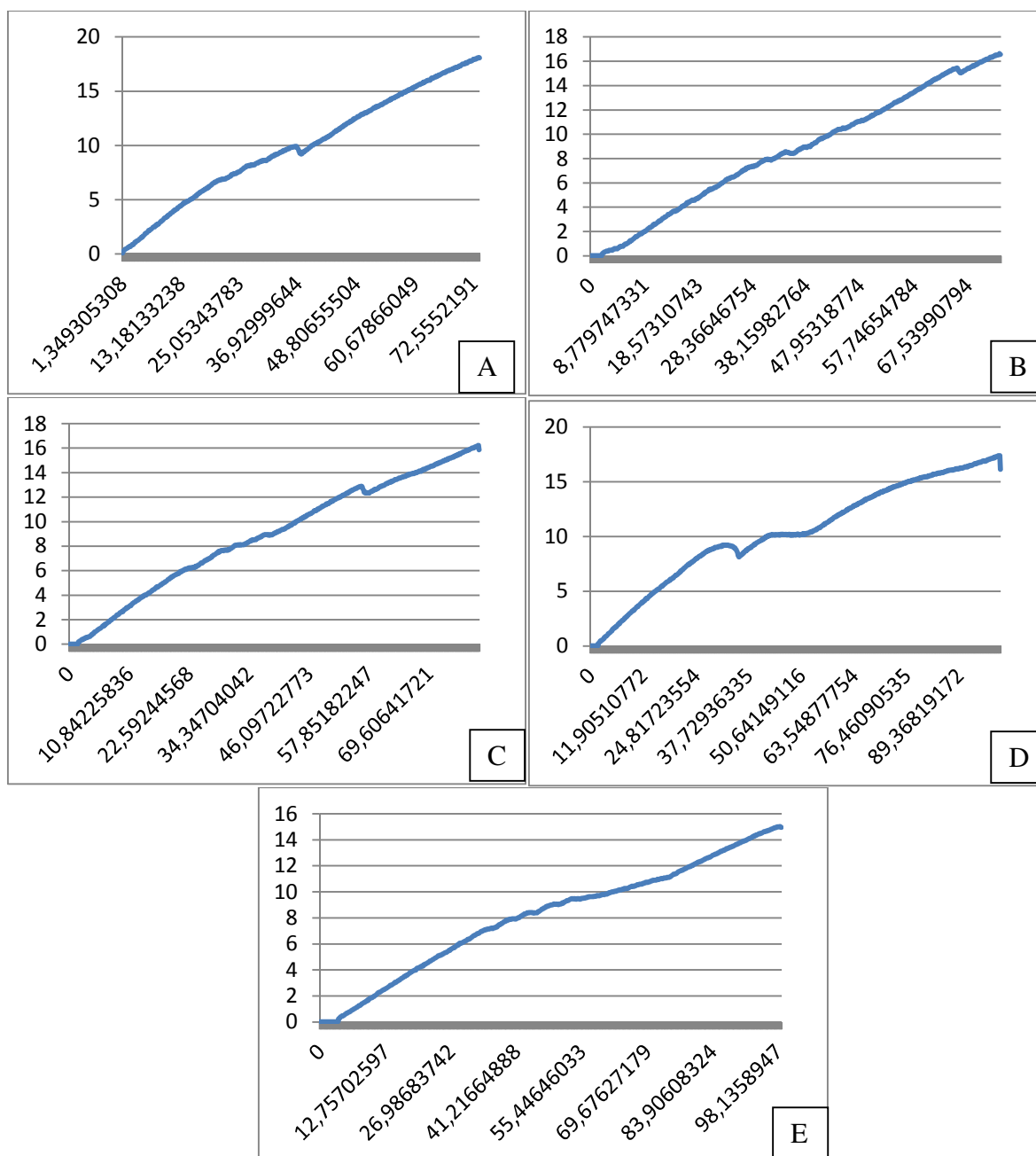
- **Benzoato: 4PPA1-10**

Figura 3: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio na concentração de 0,10% identificados pelos corpos de prova: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 e e) 6.



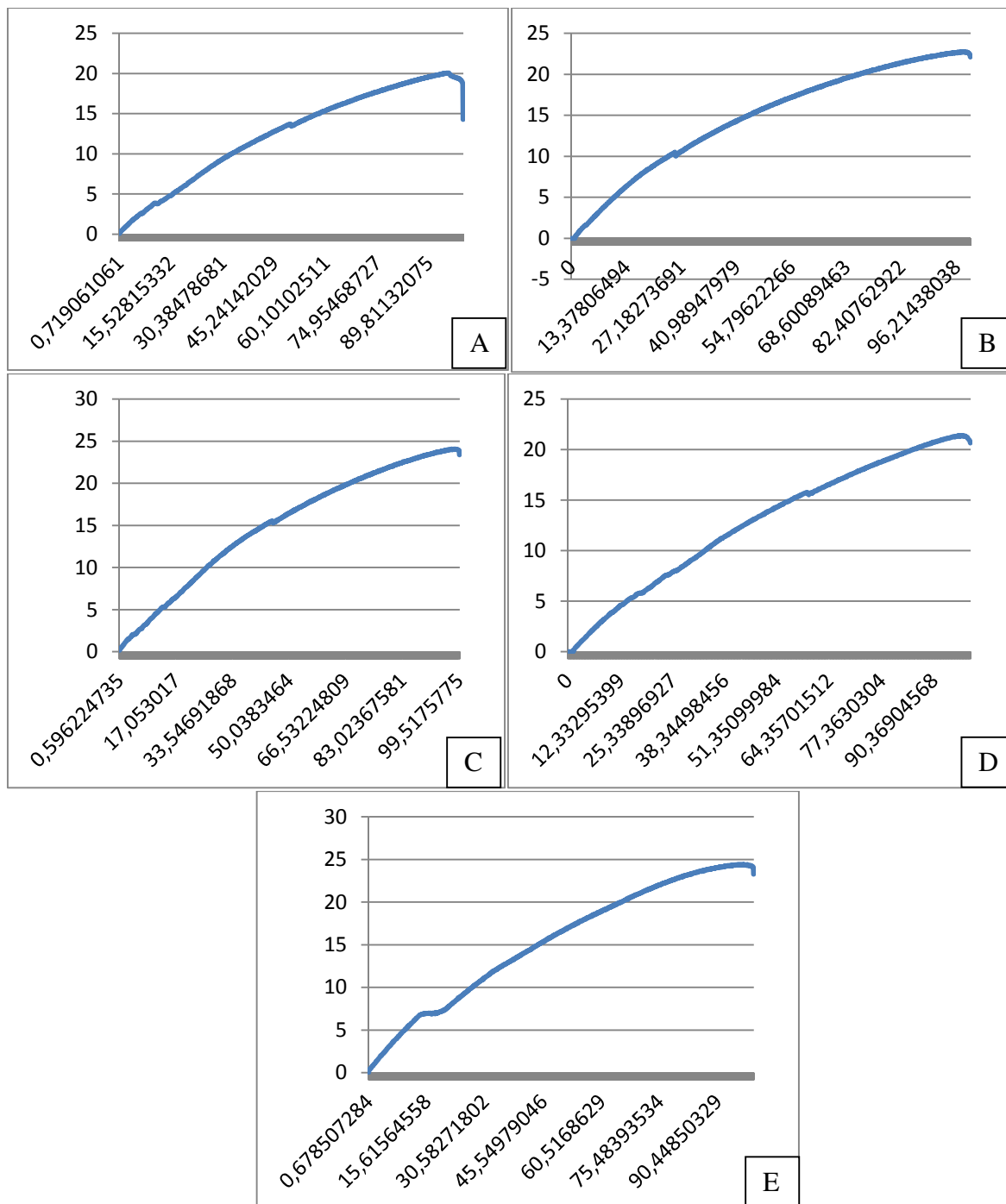
- **Benzoato: 4PPA1-15**

Figura 4: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e benzoato de sódio na concentração de 0,15% identificados pelos corpos de prova: a) 1, b) 2, c) 4, d) 6 e e) 9.



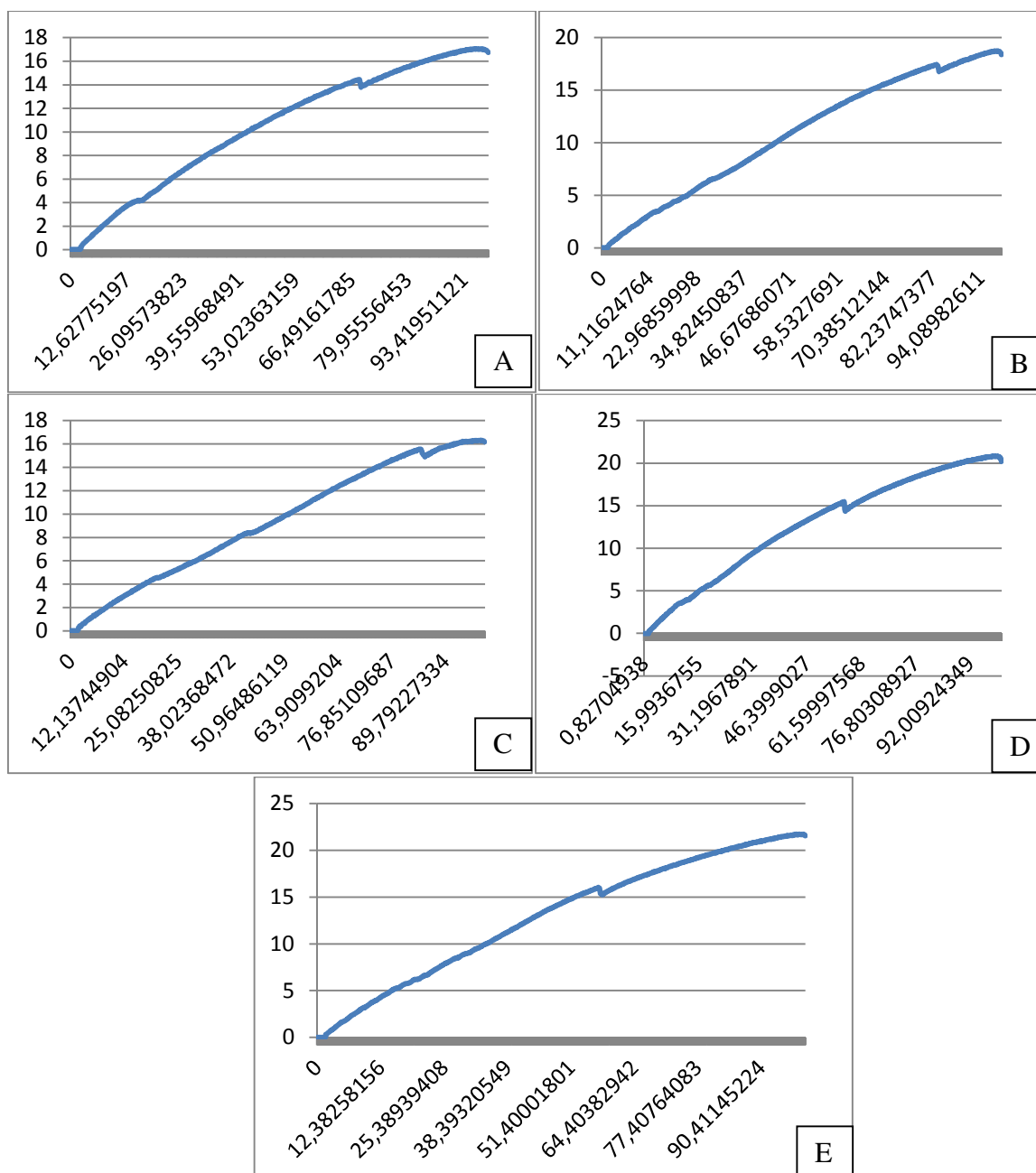
- **ABS: 4PPA4-05**

Figura 5: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e abs na concentração de 0,05% identificados pelos corpos de prova: a) 2, b) 3, c) 4, d) 5 e e) 6.



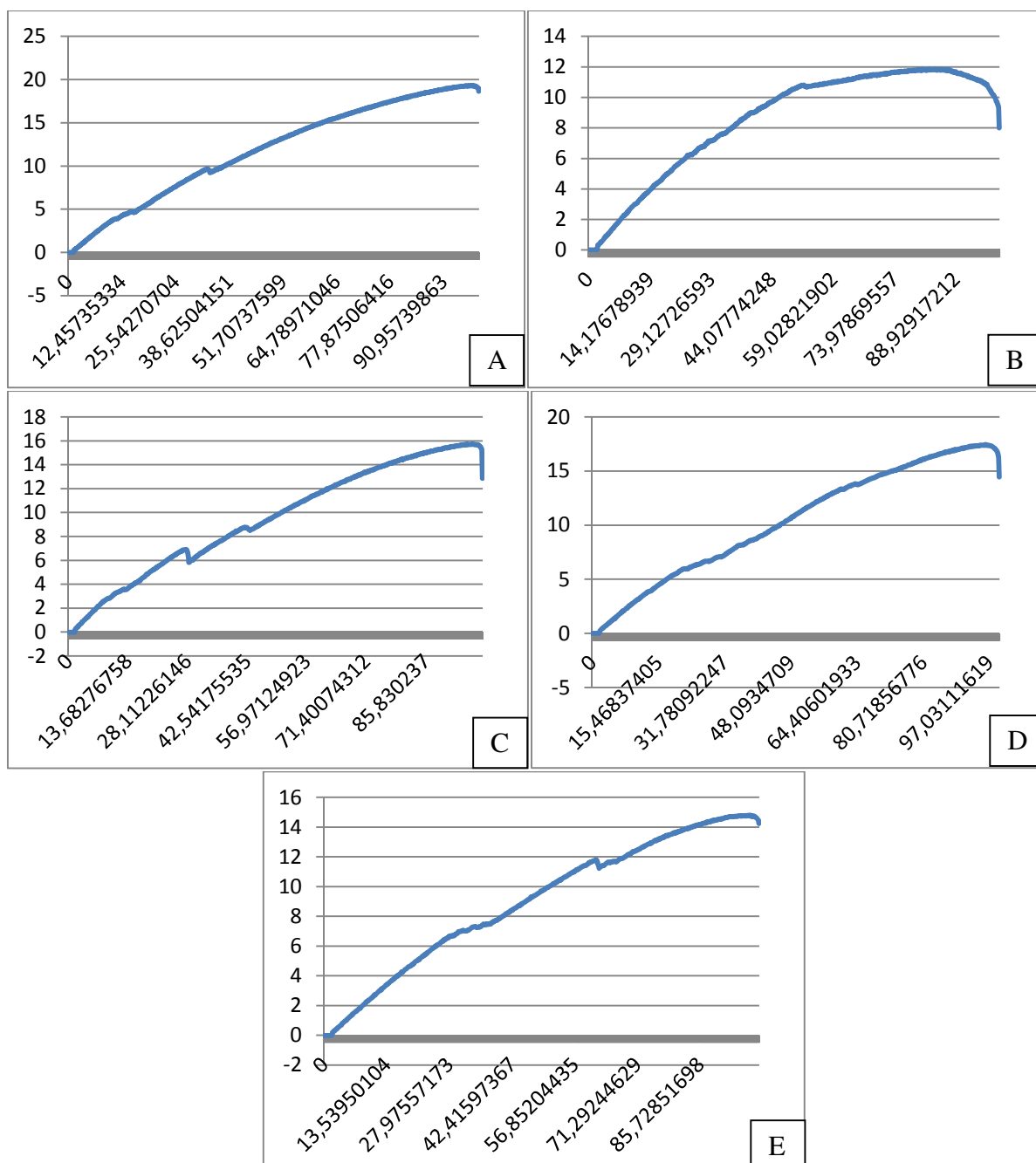
- **ABS: 4PPA4-10**

Figura 6: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e abs na concentração de 0,10% identificados pelos corpos de prova: a) 2, b) 3, c) 5, d) 6 e e) 10.



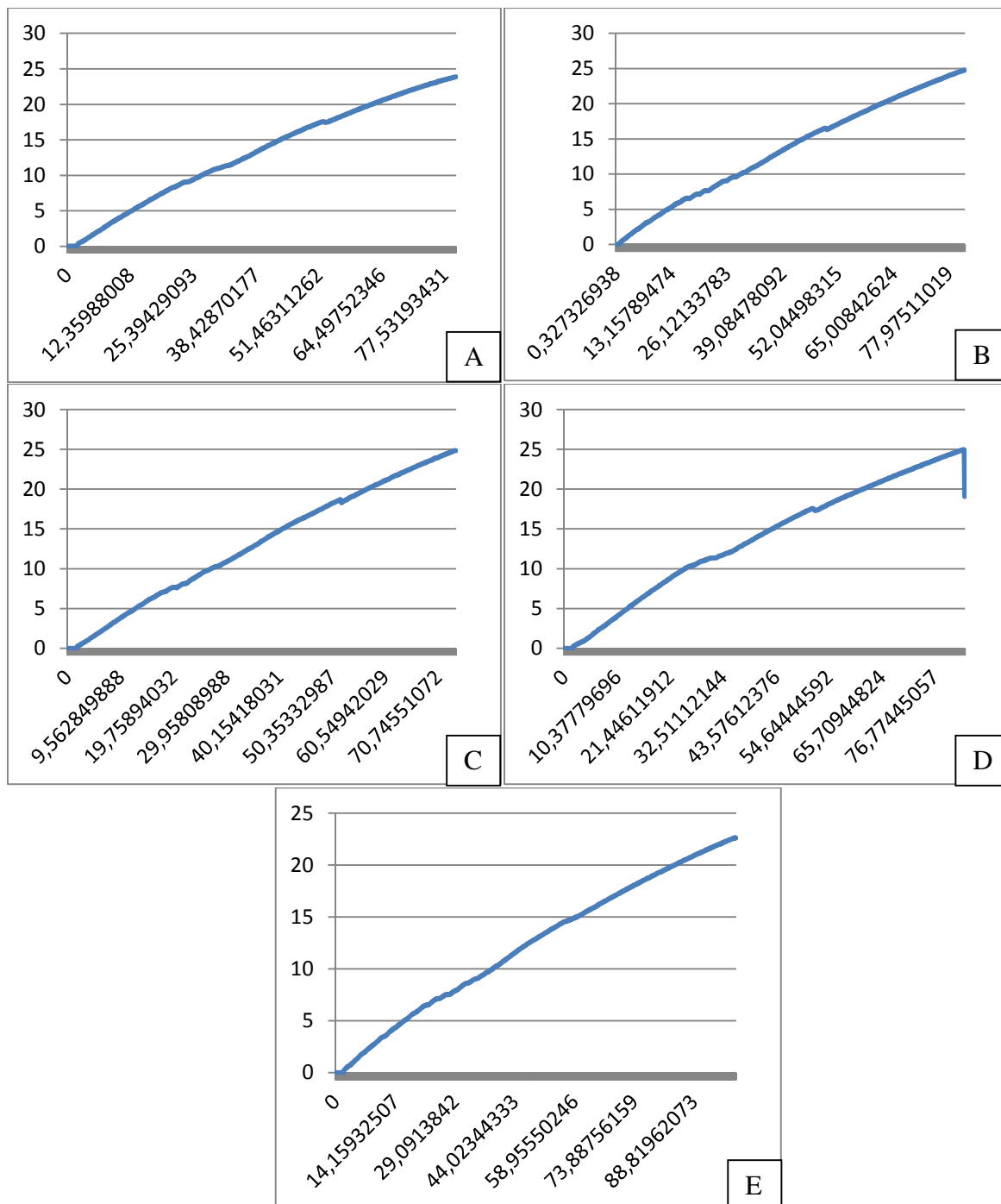
- **ABS: 4PPA4-15**

Figura 7: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e abs na concentração de 0,15% identificados pelos corpos de prova: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 e e) 7.



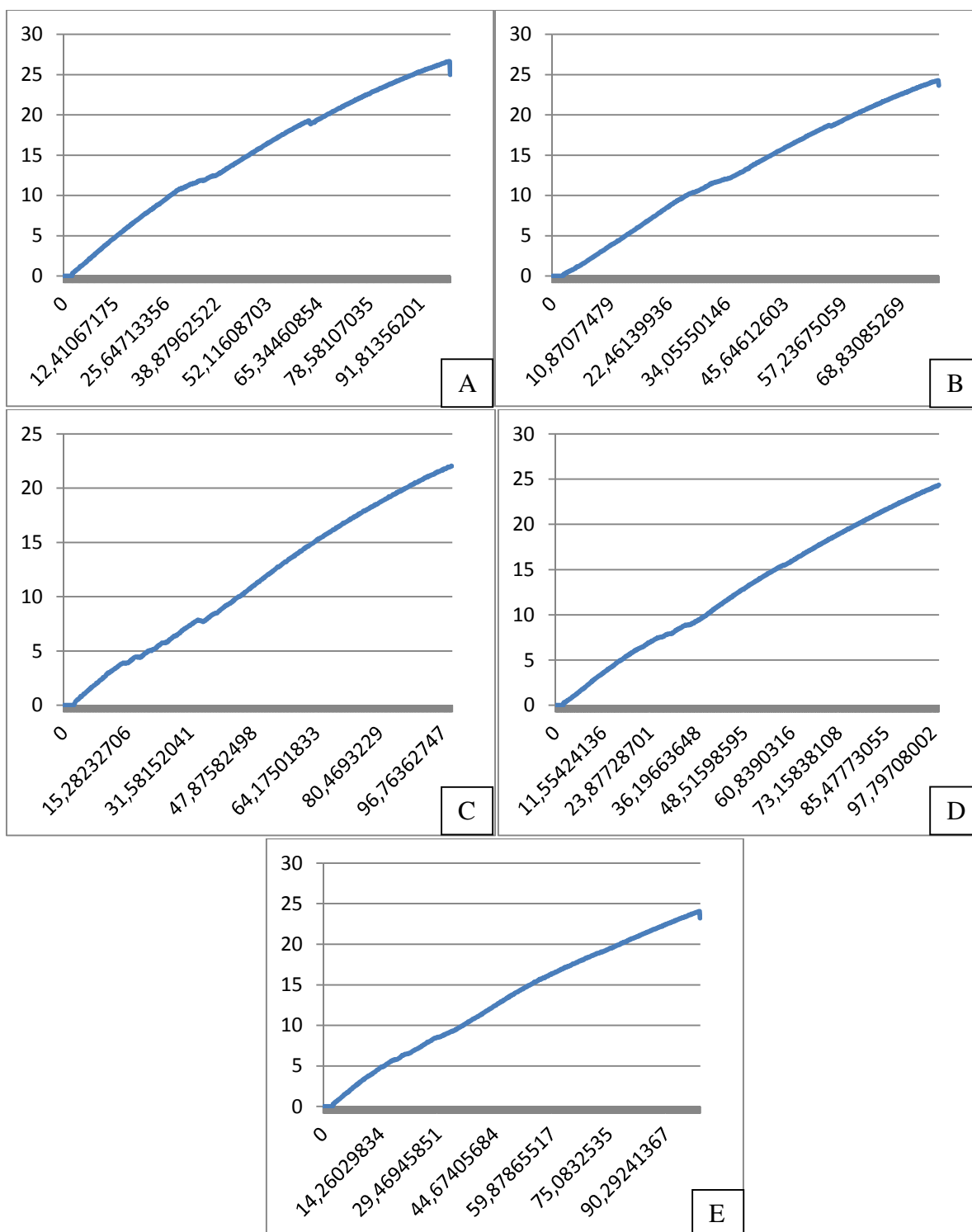
- **Poliestireno : 4PPA5-05**

Figura 8: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e ps na concentração de 0,05% identificados pelos corpos de prova: a) 2, b) 5, c) 6, d) 7 e e) 11.



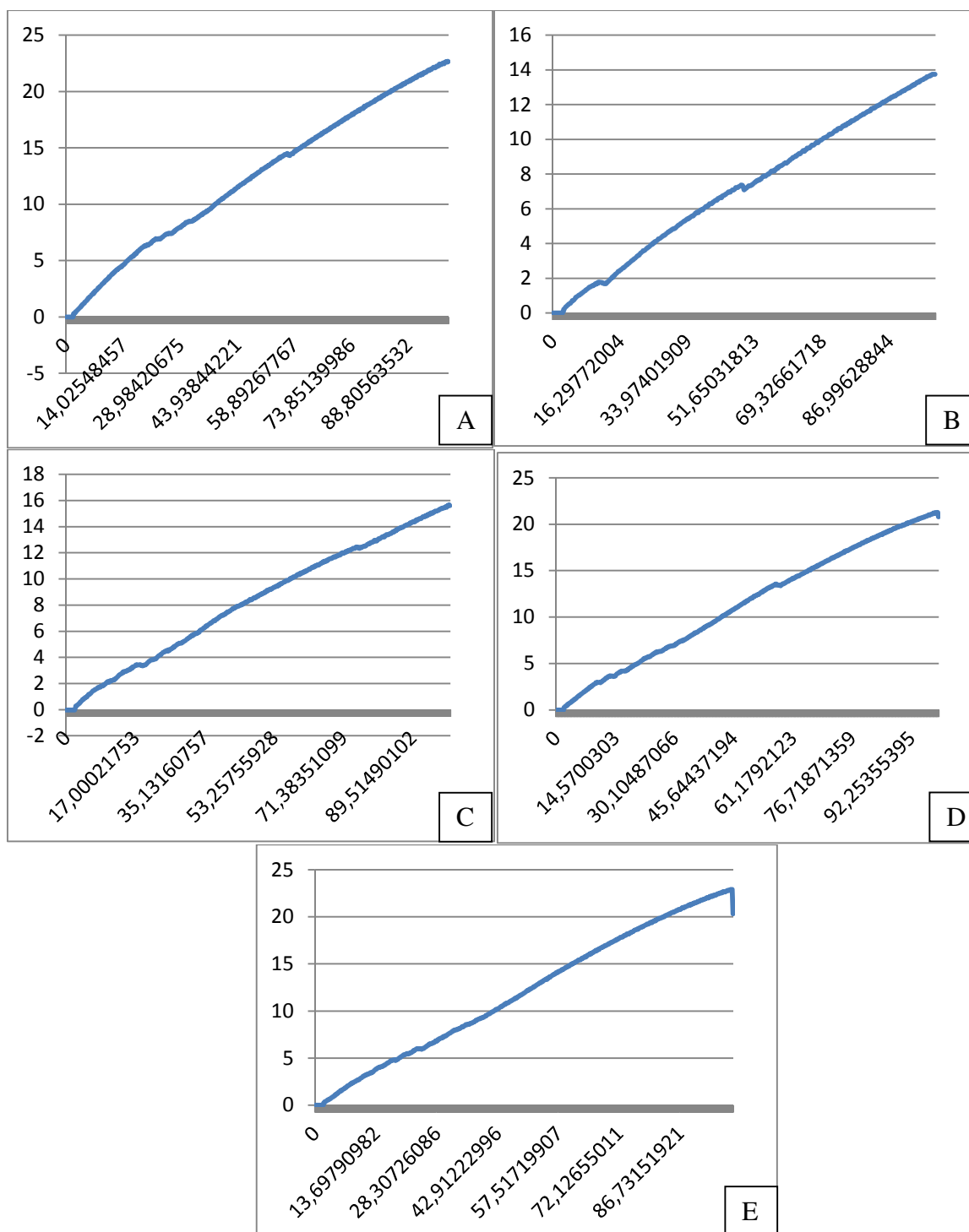
- **Poliestireno : 4PPA5-10**

Figura 9: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e ps na concentração de 0,10% identificados pelos corpos de prova: a) 2, b) 3, c) 5, d) 7 e e) 9.



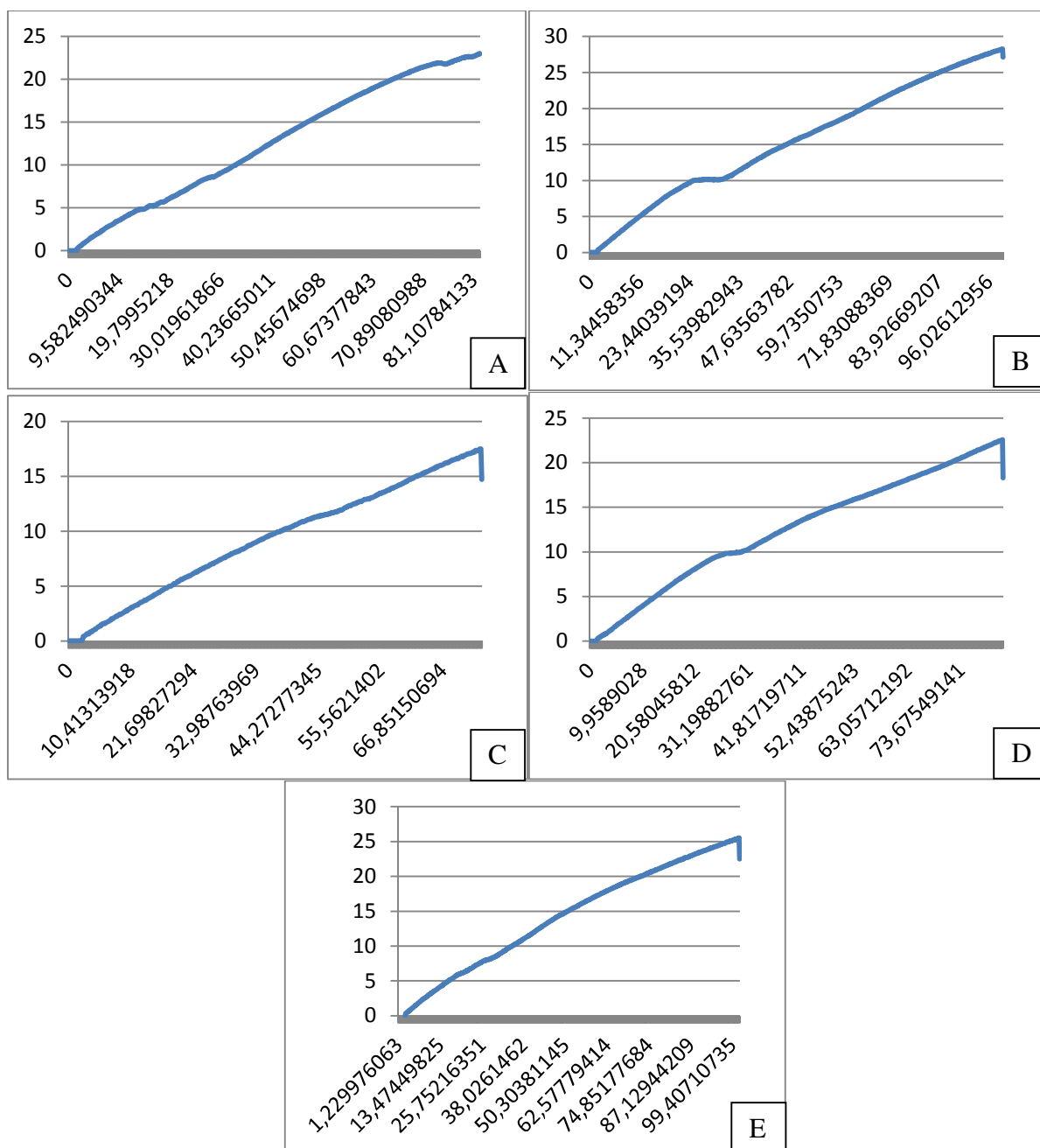
- **Poliestireno : 4PPA5-15**

Figura 10: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e ps na concentração de 0,15% identificados pelos corpos de prova: a) 1, b) 2, c) 4, d) 8 e e) 11.



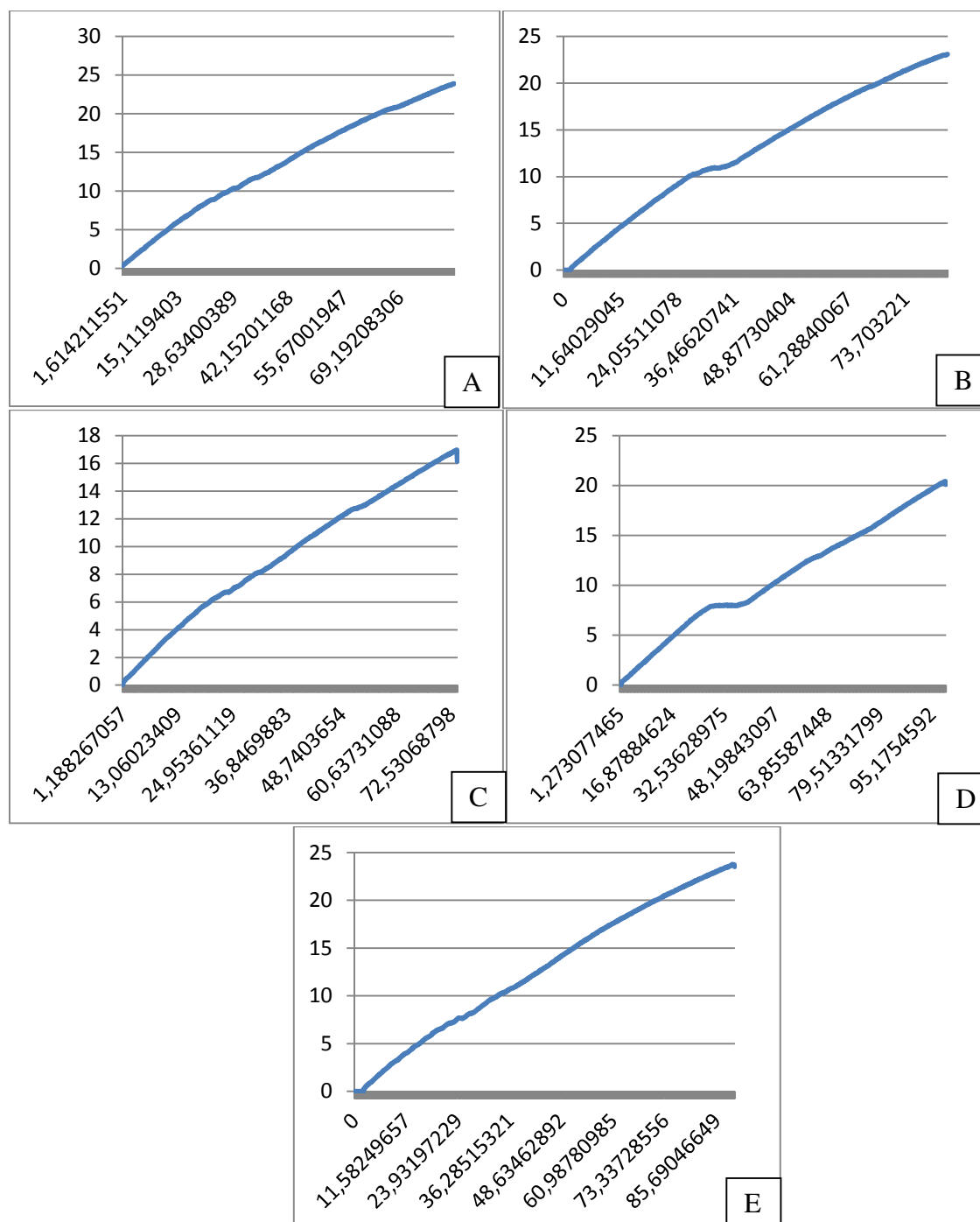
- **Polipropileno : 4PPA6-05**

Figura 11: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e pp na concentração de 0,05% identificados pelos corpos de prova: a) 5, b) 6, c) 7, d) 8 e e) 11.



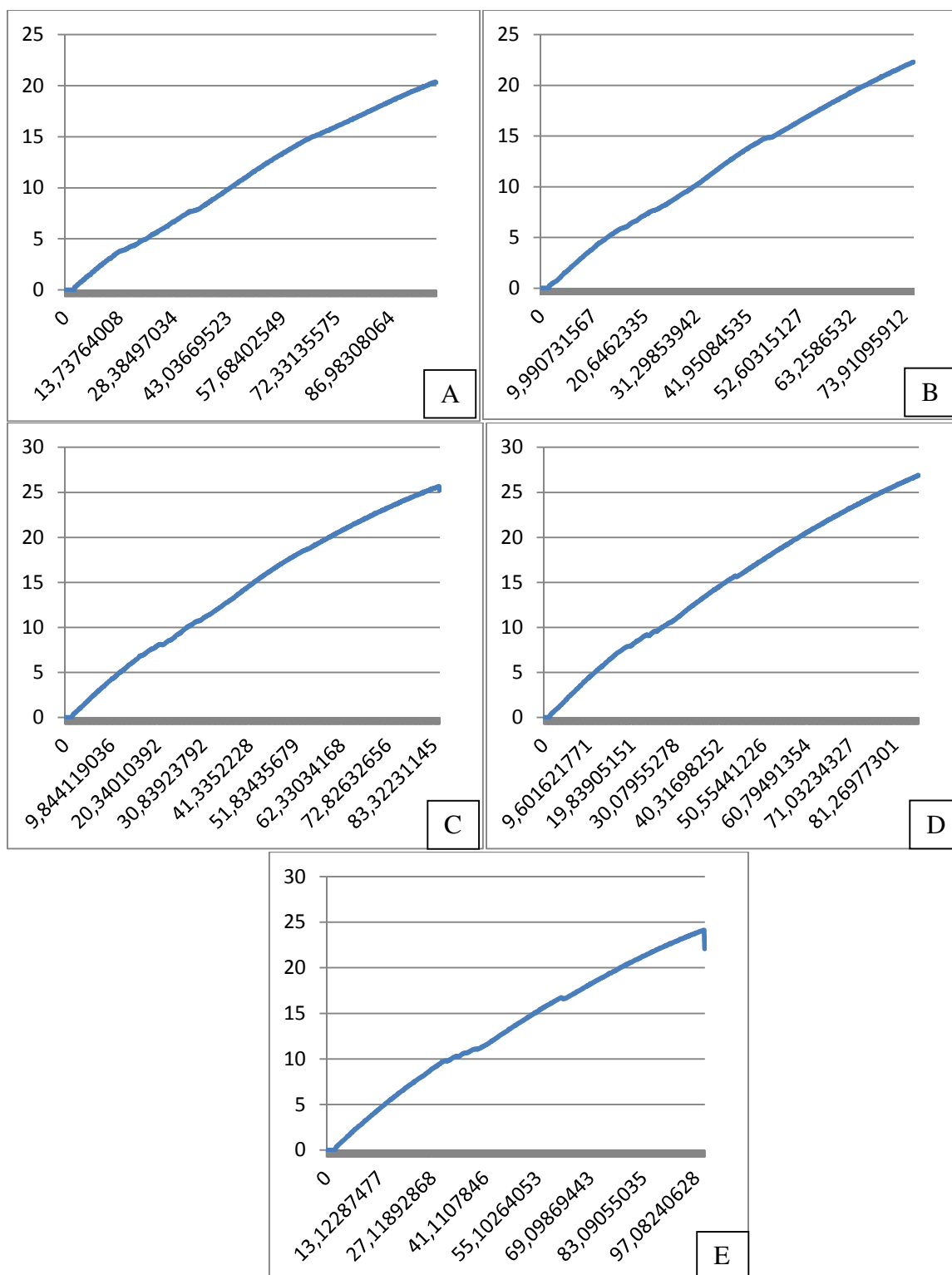
- **Polipropileno: 4PPA6-10**

Figura 12: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e pp na concentração de 0,10% identificados pelos corpos de prova: a) 5, b) 7, c) 6, d) 10 e e) 11.



- **Polipropileno: 4PPA6-15**

Figura 13: Resultados dos ensaios de tração em graficos tensão por deformação para a mistura de polipropileno e pp na concentração de 15% identificados pelos corpos de prova: a) 5, b) 7, c) 9, d) 10 e e) 11.

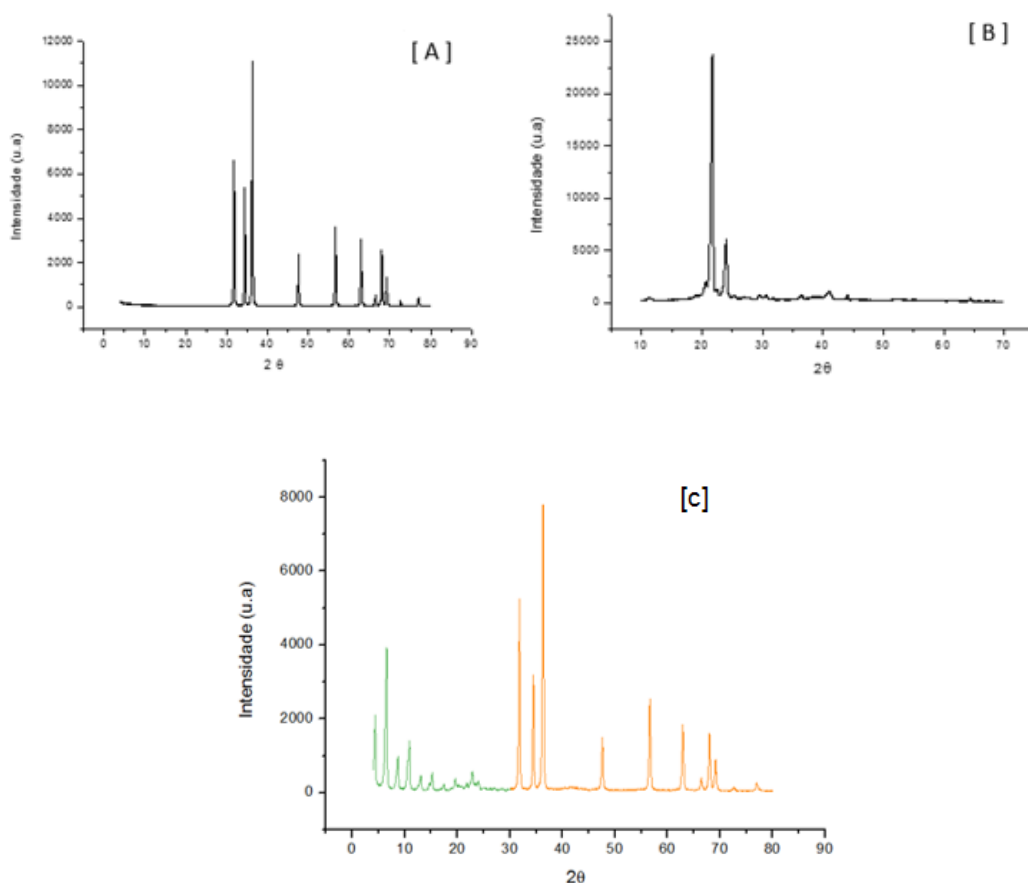


10 ANEXO A – Resultados apresentados pelo material de estudo da aluna Carla, utilizado como aditivo nesse projeto.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas para a nanopartícula de óxido de zinco puro, ácido esteárico e para a nanopartícula de óxido de zinco modificado foram apresentados conforme a figura 1(A), 1(B) e 1(C), respectivamente.

Figura 6 - DRX de: (A) nanopartículas de ZnO, (B) ácido esteárico e (C) nanopartículas de ZnO modificadas com ácido esteárico.



Fonte: FERREIRA, 2016.

Segundo Ferreira, 2016 pode-se sugerir que o produto obtido da reação entre as nanopartículas de óxido de zinco e o ácido esteárico é formado por duas fases: óxido de zinco puro e óxido de zinco modificado com o ácido esteárico.

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

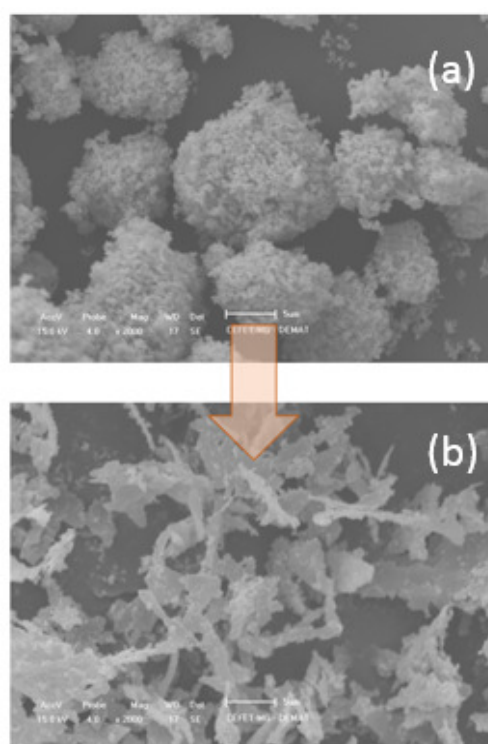
Verificação do grau de pureza da nanopartícula de óxido de zinco modificada. A amostra sintetizada possui 99,9% em peso de ZnO.

MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

Segundo Ferreira, 2016 as análises de MEV revelaram que o meio reacional de modificação da nanopartícula de ZnO, produziu grandes mudanças na morfologia e tamanho das partículas.

A Figura 7(a) mostra a imagem MEV da nanopartícula óxido de zinco puro, com aglomerados muito grandes de formato irregular.

Figura 7: Análise do MEV das amostras de nanopartícula de ZnO (a) puro e (b) modificada.



Fonte: FERREIRA, 2016.

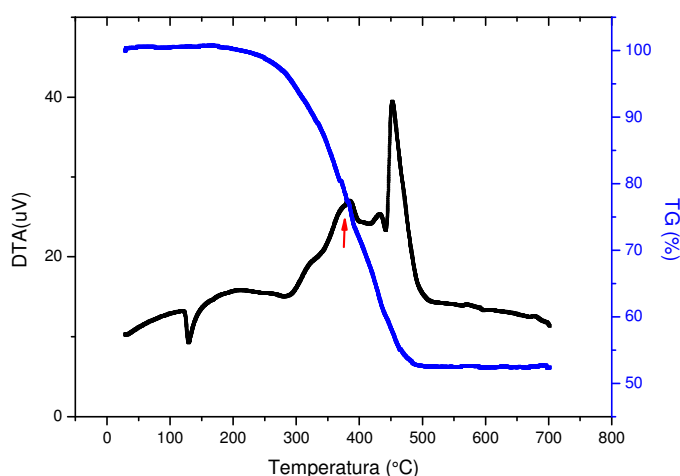
A formação de nanopartículas de ZnO modificada (Figura 7(b)), são mais dispersas e menores, comparadas com a nanopartícula óxido de zinco puro.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de infravermelho foi utilizada para identificação dos grupos funcionais da amostra de nanopartícula de óxido de zinco modificado com ácido esteárico. Foi observado dois picos de intensa de adsorção em 2.922cm^{-1} e 2.845cm^{-1} , atribuídos à estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, indicando a existência de um grupo alquila de cadeia longa na superfície de ZnO . Adicionalmente, os picos de adsorção em 1.544cm^{-1} e 1.452cm^{-1} possui bandas assimétricas e simétricas de grupos COO^- em $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$, confirmando a formação de uma ligação entre o ácido esteárico e a superfície do ZnO .

TERMOGRAVIMETRIA

Figura 8 - Curvas de TG e DTA correspondente a síntese da nanopartícula de ZnO com ácido esteárico.



Fonte: FERREIRA, 2016

Foi observado o processo de decomposição da nanopartícula de óxido de zinco modificado em uma única etapa como mostra a Figura 8. Foi observado que a nanopartícula ZnO modificado é termicamente estável até a temperatura de $184,0^\circ\text{C}$. Entre as temperaturas de $184,0^\circ\text{C}$ e $485,56^\circ\text{C}$, inicia-se o processo de decomposição térmica da parte orgânica da amostra, com a perda de ácido esteárico. Esse evento foi associado a um pico exotérmico, largo em $381,1^\circ\text{C}$ e $490,2^\circ\text{C}$ e o teor de resíduos final é de $47,4\%\text{m/m}$ em relação a massa inicial.